



# Synthèses, caractérisations structurales et physico-chimiques de fluorures d'éléments tétravalents

Elise Mapemba Moulakou

## ► To cite this version:

Elise Mapemba Moulakou. Synthèses, caractérisations structurales et physico-chimiques de fluorures d'éléments tétravalents. Chimie organique. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2007. Français. NNT: . tel-00718104

**HAL Id: tel-00718104**

**<https://theses.hal.science/tel-00718104>**

Submitted on 16 Jul 2012

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Numéro d'Ordre : D.U. 1756

**UNIVERSITE BLAISE PASCAL**

(U.F.R de Recherche Scientifique et Technique)

**ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES**

N°536

**THESE**

Présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR D'UNIVERSITE**

(Spécialité : Chimie, Sciences des Matériaux)

par

**Elise Mapemba Moulakou**

Diplômée d'Etudes Approfondies

**Synthèses, caractérisations structurales  
et physico-chimiques de fluorures d'éléments tétravalents.**

Soutenue publiquement le 2 juillet 2007, devant la commission d'examen :

M. J. METIN, Professeur, Université d'Auvergne	Président/Rapporteur
M. H. GROULT, Directeur de Recherches, Université Paris VI	Rapporteur
M. D. AVIGNANT, Professeur, U.B.P., Clermont-Ferrand	Directeur de thèse
M. M. DUBOIS, Maître de conférence, U.B.P., Clermont-Ferrand	Examineur
Mme M. EL-GHOZZI, Maître de conférence, U.B.P., Clermont-Ferrand	Invitée
M. G. RENAUDIN, Maître de conférence, U.B.P., Clermont-Ferrand	Invité

*A mes parents,*

*A mon père : M. Jean-Marie Moulakou*

*A ma mère : Mme Germaine Moulakou*

*A mes frères et sœurs : Léandre, Arlette, Aurélie, Raïssa, Tiburce, Pierre et Edgar*

*A mon oncle : le Dr Jean-François Libadi l'un des artisans de ma réussite*

*A Tonton Eric pour son soutien moral*

*A Tonton Guy Nzouba pour son soutien matériel et moral*

*A mon fiancé Boniface Roux Boudiala pour son soutien, ses conseils, pour son exemple et ses encouragements*

*A mes fils : Malik-Yrvine, Daryl Laurick*

*A mon neveu Yamen Alexandre*

*A Yvette Cuzol (Mme Raymond) pour sa gentillesse, sa disponibilité et ses conseils*

*A toute ma grande famille logovéene et à la mémoire de Viviane Amboumba,*

*Je vous dédie ce travail.*

## *Remerciements*

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire des Matériaux Inorganiques de l'Université Blaise Pascal (Clermont-Ferrand II), sous la direction de Monsieur le professeur **Rachid MAHIOU**. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour m'avoir permis de mener à bien ces travaux et pour la confiance qu'il m'a toujours accordée. L'intérêt qu'il a porté à mon travail et les conseils qu'il m'a prodigués ont grandement contribué à l'aboutissement de ce travail.

Mes remerciements s'adressent tout particulièrement à Monsieur **Jacques METIN**, Professeur au Laboratoire de Chimie Physique et Minérale à l'Université d'Auvergne et Monsieur **Henri GROULT**, Directeur de Recherches au Laboratoire Liquides Ioniques et Interfaces Chargées à l'Université Pierre et Marie Curie Paris VI qui m'ont fait l'honneur d'examiner et de porter un jugement sur ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur le professeur **Daniel AVIGNANT**, qui m'a encadrée, pour sa patience, pour la confiance et le soutien qu'il m'a témoignés au cours de ces années. Ses précieux conseils et son expérience m'ont permis de mener à bien ce mémoire.

J'adresse mes remerciements à Monsieur **Marc DUBOIS**, maître de conférence à l'Université Blaise Pascal, d'avoir accepté de participer à ce jury. Et je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour sa disponibilité, sa patience, ses encouragements et par dessus tout son aide précieuse en électrochimie.

J'exprime mes sincères remerciements à Madame **Malika EL-GHOZZY**, maître de conférence à l'Université Blaise Pascal, pour sa participation à ce jury, ainsi que pour ses conseils, sa disponibilité et pour sa constante bonne humeur.

J'exprime également mes sincères remerciements Monsieur **Guillaume RENAUDIN**, maître de conférence à l'Université Blaise Pascal, pour sa participation à ce jury, ainsi que pour sa large contribution à ce travail.

Je tiens à remercier Madame ***Kathia ARAUJO DA SILVA***, maître de conférence à l'Université Blaise Pascal, pour sa disponibilité, ses conseils et pour sa contribution à ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur ***Joël Cellier***, Technicien au CNRS, dans la mise au point et la réalisation des expériences de diffraction X sur poudre.

Je suis très reconnaissante à l'aide précieuse apportée par les techniciens du Laboratoire des Matériaux Inorganiques (LMI) de Clermont-Ferrand II, et tout particulièrement à Madame ***Nathalie Gaillard-Caperra*** pour sa gentillesse, sa disponibilité et ses encouragements.

Je tiens à remercier Monsieur ***Christophe Caperaa*** pour sa disponibilité et son aide face aux caprices de l'informatique.

Je voudrais remercier toutes les équipes du Laboratoire des Matériaux Inorganiques (LMI) de Clermont-Ferrand II, ***Sylvie Cherin***, les jeunes chercheurs et stagiaires avec lesquels j'ai passé de bons moments et, ***Michaël Josse*** pour son aide, sa bonne humeur, sa disponibilité et ses conseils.

Je tiens à saluer Bai qing, Aziz, Stephane, Audrey, Mostarih, Axel, Rodolphe (...) et plus particulièrement mes compagnons de Bureau Sophie pour sa bonne humeur, Hayat pour son soutien, Samir, Lynda, Laurent et Abdel.

Enfin mes remerciements vont à mon père et ma mère qui ont cru en moi et qui ont su toujours trouver les mots justes lors des moments difficiles malgré la distance qui nous sépare et également à Edgar Ngoungou, Laya Ouologuem, Tantine Nabou (M<sup>me</sup> Libadi), Christelle Mekina, Nadine Etotogue, Davy Mendoume, Patrick Geille, LiLiane Megneng, Ghislaine Nzang Nguéma, Arcadius Allogho, Corinne Rodde, Alain Pandzou, Fabrice Nziengui, Willy et sévérine Loundou, Jacob et Clarisse Madoungou, Malcom Djeno, Suzy Delor, Isabelle Duhesme, Serge, Bertille, Maguy, Zita, Kadija, Délhia, René, Fanel, Annie, Patrice, Judicaël, Yvon (...) et à toute la communauté gabonaise de Clermont-Ferrand pour leur soutien.

## *Table des matières*

<b>Introduction générale.....</b>	<b>5</b>
<b>Chapitre I: Etude du système ternaire <math>\text{KF-MnF}_2\text{-ZrF}_4</math>.....</b>	<b>9</b>
Introduction .....	10
I- Le système $\text{MnF}_2 - \text{ZrF}_4$ .....	11
II- Le système $\text{KF-MnF}_2$ .....	11
III- Le système $\text{KF-ZrF}_4$ .....	12
IV- Reprise de l'étude du système $\text{KF-ZrF}_4$ .....	14
IV-1 Etude du composé $\text{KZrF}_5$ .....	14
IV-1-1 Etude par RMN .....	16
IV-2 Etude du composé $\text{K}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ .....	18
IV-3 Etude du composé $\text{K}_3\text{Zr}_2\text{F}_{11}$ .....	22
V- Etude du système $\text{KF-MnF}_2\text{-ZrF}_4$ .....	23
V-1 Croissance cristalline .....	24
V-2 Etude structurale .....	25
V-2-1 Détermination de la maille cristalline.....	25
V-2-2 Enregistrement des intensités diffractées.....	25
V-2-3 Détermination de la structure et affinement .....	26
V-2-4 Analyse de la structure.....	28
V-2-4-1 Description de la structure.....	29
Conclusion.....	35
Références bibliographiques .....	36
<b>Chapitre II: Etude de composés à valence mixte induite par l'insertion d'ions lithium dans des fluorures d'éléments lanthanides ou actinides tétravalents (Ce, Tb, Th et U)..</b>	<b>39</b>
Introduction .....	40
I- Travaux antérieurs : .....	42
II- Etude structurale du composé $\text{Li}_{5,5}\text{Ce}_{12}\text{F}_{50}$ .....	46
II-1 Synthèse .....	46
II-2 Détermination de la structure .....	46
II-2-1 Enregistrement des intensités diffractées.....	46
II-2-2 Résolution de la structure à partir des données de la diffraction X sur monocristal.....	46
II-2-3 Affinement préliminaire de la structure.....	47



II-2-4 Analyse des données .....	48
II-2-5 Affinement définitif de la structure.....	50
II-2-6 Analyse de la structure.....	54
II-2-7 Description de la structure et discussion.....	57
II-2-8 Etude par RMN .....	59
III- Processus d'intercalation des ions lithium dans les composés fluorés $\text{LiM}_4\text{F}_{16}$ et $\text{MF}_4$ .....	61
III-1 Intercalation des ions lithium dans le tétrafluorure de cérium.....	62
III-1-1 Voie électrochimique.....	62
III-1-2 Voie chimique.....	65
III-1-2-1 Caractérisation par DRX .....	65
III-1-2-2 Caractérisation par RPE .....	66
III-2 Intercalation des ions lithium dans $\text{LiU}_4\text{F}_{16}$ et $\text{UF}_4$ .....	71
III-2-1 Cas du composé $\text{LiU}_4\text{F}_{16}$ .....	71
III-2-1-1 Insertion par voie électrochimique .....	71
III-2-2 Cas du composé $\text{UF}_4$ .....	78
III-2-2-1 Insertion par voie électrochimique .....	78
III-3 Intercalation des ions lithium dans $\text{LiTh}_4\text{F}_{16}$ .....	80
III-3-1 Echange ionique .....	80
III-3-2 Intercalation électrochimique .....	83
III-4 Intercalation des ions lithium dans le tétrafluorure de terbium .....	86
III-4-1 Intercalation électrochimique des ions lithium dans $\text{TbF}_4$ .....	86
III-4-2 Intercalation chimique des ions lithium dans $\text{TbF}_4$ .....	90
III-4-3 Caractérisation par résonance paramagnétique électronique (RPE).....	91
Conclusion.....	93
Références bibliographiques .....	94
<b>Chapitre III: Etude des systèmes ternaires <math>\text{LiF-LnF}_3\text{-MF}_4</math> (<math>\text{Ln} = \text{Eu} \rightarrow \text{Lu}</math>, <math>\text{Y}</math> ; <math>\text{M} = \text{Zr}</math>, <math>\text{Tb}</math>) .....</b>	<b>96</b>
Introduction .....	97
I- Les systèmes $\text{LiF-LnF}_3\text{-MF}_4$ ( $\text{M} = \text{Zr}$ , $\text{Tb}$ ).....	98
I-1 Les systèmes $\text{LiF-LnF}_3\text{-ZrF}_4$ .....	98
I-1-1 Travaux antérieurs.....	98
I-1-1-1 Etude des systèmes $\text{LiF-LnF}_3$ .....	98

I-1-1-2 Etude des systèmes $\text{LnF}_3\text{-ZrF}_4$ .....	98
I-1-1-3 Etude du système $\text{LiF-ZrF}_4$ .....	98
I-1-2 Etude prospective des systèmes $\text{LiF-LnF}_3\text{-ZrF}_4$ .....	99
I-1-3 Synthèse des phases $\text{LiLnZrF}_8$ .....	100
I-1-4 Caractérisations structurales.....	100
I-1-4-1 Etude structurale par DRX sur monocristal du composé $\text{LiYZrF}_8$ et de quelques homologues. ....	100
I-1-4-1-1 Enregistrement des intensités diffractées .....	100
I-1-4-2-1 Détermination de la structure et affinement .....	100
I-1-4-3-1 Description de la structure .....	110
I-1-5 Etude cristallographique et cristalochimique des phases $\text{LiLnZrF}_8$ .....	111
I-1-6 Relations structurales entre les composés $\text{LiYZrF}_8$ , $\text{LiNaY}_2\text{F}_8$ , $\text{LiNaYb}_2\text{F}_8$ et $\text{BaY}_2\text{F}_8$ .....	113
I-1-7 Etude par diffraction neutronique du composé $\text{LiNaY}_2\text{F}_8$ .....	116
I-2 Les systèmes $\text{LiF-LnF}_3\text{-TbF}_4$ .....	119
I-2-1 Travaux antérieurs.....	119
I-2-1-1 Etude du système $\text{LiF-TbF}_4$ .....	119
I-2-1-2 Etude des systèmes $\text{LnF}_3\text{-TbF}_4$ .....	119
I-2-2 Etude prospective des systèmes $\text{LiF-LnF}_3\text{-TbF}_4$ .....	120
I-2-2-1 Synthèse des phases $\text{LiLnTbF}_8$ .....	120
I-2-3 Etude par diffraction neutronique du fluorure $\text{LiErTbF}_8$ .....	121
I-2-4 Etudes cristallographique et cristalochimique des phases $\text{LiLnTbF}_8$ .....	123
II- Etude de l'insertion/désinsertion électrochimique des ions $\text{Li}^+$ et $\text{Na}^+$ dans le composé $\text{LiYTbF}_8$ .....	124
II-1 Intercalation des ions $\text{Li}^+$ dans $\text{LiYTbF}_8$ .....	125
II-1-1 Caractérisation par DRX.....	127
II-2 Intercalation des ions $\text{Na}^+$ dans $\text{LiYTbF}_8$ .....	128
II-2-1 Caractérisation par DRX.....	131
II-2-2 Caractérisation par RMN .....	132
Conclusion.....	133
Références bibliographiques .....	135
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>138</b>

<b>Chapitre IV: Techniques expérimentales .....</b>	<b>142</b>
I- Synthèse et purification des composés .....	143
I-1 Produits de départ .....	143
I-1-1 Fluorures monovalents .....	143
I-1-2 Fluorures bivalents .....	143
I-1-3 Fluorures trivalents.....	143
I-1-4 Fluorures tétravalents .....	144
I-2 Synthèse des composés.....	144
II- Identification et caractérisation structurale des échantillons.....	145
II-1 Diffraction des rayons X et diffraction neutronique sur poudre .....	145
II-1-1 Diffraction des rayons X.....	145
II-1-2 Diffraction neutronique.....	151
II-1-3 Diffraction des rayons X sur monocristal .....	154
II-2 Analyse des structures cristallines par la méthode de la valence électrostatique	155
III- Spectroscopies RPE et RMN .....	156
III-1 Spectroscopie résonance paramagnétique électronique (RPE).....	156
III-1-1 Principe .....	156
III-1-2 Enregistrement.....	158
III-2 Spectroscopie résonance magnétique nucléaire (RMN) .....	159
III-2-1 Principe .....	159
III-2-2 Enregistrement.....	161
IV- Techniques électrochimiques.....	161
IV-1 Mode galvanostatique .....	163
IV-2 Voltampérométrie cyclique .....	164
Références bibliographiques .....	166

## *Introduction générale*

A l'aube du 21<sup>ème</sup> siècle, le développement des technologies modernes nécessite sans cesse une amélioration des performances et un renouvellement des matériaux dans lesquels le chimiste de l'état solide a un rôle très important à jouer. Dans cette approche allant du fondamental vers les applications ce dernier dispose aujourd'hui de moyens avancés et d'outils performants tels que, entre autres, la modélisation qui, si elle permet actuellement des avancées significatives, n'exclue pas pour autant l'expérimentation de base nécessaire à la compréhension des mécanismes de la réactivité chimique à l'état solide d'une part et à l'appréhension des relations propriétés  $\leftrightarrow$  structures d'autre part.

C'est dans ce contexte général que se situe notre travail orienté vers l'étude de matériaux fluorés et dont l'objectif était d'apporter plus particulièrement une contribution à l'étude de fluorures d'éléments tétravalents tels que  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Hf}^{4+}$ ,  $\text{Tb}^{4+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{U}^{4+}$  et  $\text{Th}^{4+}$ . Ces matériaux se retrouvent en effet à différentes stratifications du développement des technologies modernes ou de la maîtrise de l'énergie. Nous en apporterons par exemple pour preuve le rôle particulier que jouent certains fluorozirconates dans la composition de matrices vitreuses permettant d'exploiter les propriétés optiques d'éléments lanthanidiques tels que l'erbium pour la up-conversion de l'énergie ou les fluorohafnates dans les verres fluorés d'éléments lourds utilisés pour l'élaboration de scintillateurs rapides. Nous rappellerons encore que certains fluorozirconates ont été utilisés comme fluides caloporteurs dans les réacteurs nucléaires de première génération aux U.S.A. vers le milieu du siècle dernier et qu'ils semblent renaître de leurs cendres puisque nous les retrouvons au cœur de recherches avancées, dans des programmes concernant les futurs réacteurs à sels fondus, en cycle thorium, de quatrième génération.

Ce travail a été effectué au sein de l'équipe "Chimie du fluor" dans le cadre d'une large thématique à caractère fondamental consacrée à l'étude comparative des cristallochimies d'éléments tétravalents tels que  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Hf}^{4+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Pr}^{4+}$ ,  $\text{Tb}^{4+}$ ,  $\text{U}^{4+}$  et  $\text{Th}^{4+}$  en milieu fluoré. Les résultats accumulés tout au long de ces investigations ont contribué à mettre en évidence le comportement cristallochimique singulier de l'ion  $\text{Tb}^{4+}$  lié selon toute vraisemblance à sa configuration électronique particulière  $4f^7$ . En effet, si du point de vue des rayons ioniques, celui de l'ion  $\text{Tb}^{4+}$  se situe entre ceux des ions  $\text{Zr}^{4+}$  et  $\text{Hf}^{4+}$  d'une part et  $\text{Ce}^{4+}$  et  $\text{U}^{4+}$  d'autre part, la cristallochimie de l'ion  $\text{Tb}^{4+}$  ne s'inscrit pas nécessairement dans la continuité de séries homogènes allant du zirconium à l'uranium, voire au thorium. En d'autres termes, si l'ion  $\text{Zr}^{4+}$  arbore généralement les coordinences 6, 7 et 8, parfois même simultanément comme dans le cas du composé  $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21}$ , et si l'ion  $\text{U}^{4+}$  adopte traditionnellement les coordinences 7, 8 et 9, il apparaît que l'ion  $\text{Tb}^{4+}$  a une très forte propension pour la coordenance 8 en milieu fluoré. Si

l'on considère l'intersection réelle de ces deux ensembles de coordinences on peut imaginer que la coordinence 7 puisse se manifester pour l'ion  $\text{Tb}^{4+}$  tandis que la coordinence 9 ne peut être totalement écartée en raison de la proximité des valeurs des rayons ioniques de l'uranium et du terbium, même si celui du terbium demeure légèrement inférieur. La recherche d'un contre-exemple, c'est-à-dire un cas de coordinence différente de 8 pour l'ion  $\text{Tb}^{4+}$  sert de fil conducteur à l'orientation de nos recherches actuelles. L'analyse et la détermination des paramètres qui prévalent à ce comportement cristallochimique singulier de l'ion  $\text{Tb}^{4+}$  nécessite de poursuivre en parallèle l'étude cristallochimique des fluorozirconates, des fluorouranates, voire des fluorothorates. Notre travail répond en premier lieu à ces objectifs. Mais au-delà de leur caractère purement fondamental ces études cristallochimiques apparaissent à l'heure actuelle indispensables et se trouvent revalorisées par le fait qu'elles servent à alimenter par exemple des bases de données sur les longueurs de liaisons et sur les coordinences qu'utilisent les chimistes ou les physiciens théoriciens en charge de modéliser des systèmes chimiques fonctionnalisés. La qualité et la finesse des modèles élaborés actuellement nécessitent une précision croissante des données expérimentales. Or une partie importante des caractéristiques cristallochimiques des fluorures d'éléments tétravalents disponibles actuellement résulte de travaux anciens effectués au Laboratoire National d'Oak Ridge aux U.S.A., dans le cadre du projet "Manhattan" et remonte à plus d'un demi siècle. Il apparaissait donc opportun de revenir aujourd'hui sur un certain nombre d'entre eux avec le recul acquis dans ce domaine et avec le support de techniques nouvelles et d'instrumentations plus performantes. Un certain nombre de composés fluorés signalés au cours de ces travaux n'ont pas été confirmés tandis que d'autres correspondaient à des formulations erronées. Nous nous sommes donc efforcés, tout au long de ce travail qui se scinde en trois chapitres "expérimentaux" - le quatrième étant consacré à la description des techniques instrumentales utilisées - de faire en préambule une analyse critique des travaux antérieurs puis chaque fois que cela a été possible des mises au point à la lumière des résultats obtenus.

Le chapitre 1 a été consacré à l'étude prospective du système  $\text{KF-MnF}_2\text{-ZrF}_4$  et à la caractérisation structurale approfondie du fluorure  $\text{KMnZrF}_7$ .

Le chapitre 2 concerne l'étude de composés à valence mixte III/IV induite par l'insertion d'ions lithium dans des fluorures d'éléments lanthanides ou actinides tétravalents (Ce, Tb, Th et U). Cette partie importante de notre travail fait logiquement suite à une précédente étude, effectuée au laboratoire, sur l'apparition de la valence mixte III/IV du terbium en milieu fluoré. Elle n'aurait sûrement pas été initiée spontanément sans l'information apportée par ces résultats antérieurs sur les conditions requises et sur les

mécanismes par lesquels une telle valence mixte III/IV peut apparaître. Cette étude sera concrétisée par la caractérisation structurale approfondie du composé inédit  $\text{Li}_{5,5}\text{Ce}_{12}\text{F}_{50}$  présentée en détail au début de ce chapitre et par l'aboutissement de travaux consécutifs à la reprise de l'étude des phases  $\text{LiM}_4\text{F}_{17}$  ( $\text{M} = \text{Ce}, \text{U}, \text{Th}$ ) dont aucune caractérisation structurale n'avait abouti malgré plusieurs tentatives. Ces travaux ont ouvert la voie à de nouvelles méthodes de synthèse, par voie électrochimique, totalement inédites pour de tels composés fluorés, qui seront développées tout au long de ce chapitre et dont les limites d'application seront précisées en fonction de la nature de l'élément tétravalent.

Enfin le chapitre 3 dédié à l'étude des systèmes  $\text{LiF-LnF}_3\text{-MF}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Eu} \rightarrow \text{Lu}, \text{Y}$  ;  $\text{M} = \text{Zr}, \text{Tb}$ ) s'inscrit à la fois dans le prolongement des travaux prospectifs dévolus à la recherche de nouveaux fluorozirconates et fluoroterbates et dans l'exploitation des méthodes de synthèse électrochimiques précédemment développées pour la synthèse de nouvelles matrices fluorées  $\text{LiLnMF}_8$  à porosités ouvertes. Deux familles homologues avec  $\text{M} = \text{Zr}$  et  $\text{Tb}$  ont été mises en évidence lors de cette prospection et leurs caractérisations structurales par diffraction X et par diffraction neutronique ont révélé d'étroites relations avec les phases  $\text{LiNaLn}_2\text{F}_8$  ( $\text{Ln} = \text{Ho} \rightarrow \text{Lu}, \text{Y}$ ) précédemment étudiées au laboratoire. Ces résultats nous ont suggéré d'utiliser les méthodes électrochimiques initiées précédemment pour réaliser la synthèse d'un certain nombre de phases fluorées non stœchiométriques et ont ouvert la voie vers une chimie spéculative présentée à la fin de ce chapitre.

## **Introduction**

Bien que de nombreux travaux aient été consacrés à l'étude cristallographique des fluorozirconates en raison de leurs applications potentielles dans les domaines du nucléaire ou des télécommunications, aucune investigation systématique des relations de phases n'avaient été conduite dans le système  $\text{KF-MnF}_2\text{-ZrF}_4$ . Nous avons donc entrepris une étude prospective de celui-ci par diffraction X sur des échantillons synthétisés par voie solide.

L'identification des phases de ce système nécessitait toutefois une parfaite connaissance des systèmes binaires qui le délimitent et en particulier celle du système  $\text{KF-ZrF}_4$ . L'analyse critique des travaux antérieurs déjà relativement anciens nous a permis de relever certaines incohérences et justifie en cela la reprise au moins partielle de l'étude de ce système. Cette réinvestigation nous a paru d'autant plus judicieuse qu'elle pouvait s'appuyer à l'heure actuelle sur un parc instrumental nettement plus performant que celui qui était disponible au moment des premières investigations qui datent maintenant de plus de soixante ans. Par ailleurs, pour les compositions riches en fluorure de potassium, les échantillons sont hygroscopiques et se dégradent rapidement à l'humidité ambiante. L'adaptation de divers porte-échantillons à nos techniques d'étude nous a permis de surmonter cette première difficulté.

Ce travail avait pour but initial d'apporter une contribution au développement et à l'approfondissement des connaissances cristallographiques relatives aux fluorozirconates. La détermination des longueurs de liaisons et des coordinences au sein de ces matériaux sont des éléments essentiels pour la constitution d'une base de données nécessaire à l'utilisation de cet outil moderne qu'est la modélisation et qui permet une approche raisonnée et satisfaisante du comportement de ces systèmes. Mais aussi performants soient-ils ces modèles nécessitent aussi quelques vérifications expérimentales pour être validés ou tout simplement affinés. C'est donc dans cet esprit que nous avons abordé l'étude du système  $\text{KF-MnF}_2\text{-ZrF}_4$  présentée dans la suite de ce chapitre.



## **I- Le système MnF<sub>2</sub> - ZrF<sub>4</sub>**

A l'opposé des nombreux systèmes M<sup>II</sup>F<sub>2</sub>-ZrF<sub>4</sub>, M<sup>II</sup> = Ba [1, 2, 3], Sr [4], Pb [2, 5], Zn [2], Cd [2], qui ont fait l'objet d'études complètes par diffraction X et analyse thermique différentielle, le système MnF<sub>2</sub>-ZrF<sub>4</sub> n'a fait l'objet d'aucune investigation systématique (sans raison apparente à priori ni difficultés opératoires prévisibles).

Seul le composé MnZrF<sub>6</sub> a été répertorié après avoir été synthétisé pour la première fois par M. Poulain et J. Lucas [6] qui montrèrent que ce fluorure a une structure de type ReO<sub>3</sub> ordonnée avec un paramètre de maille  $a = 8,162(3)$  Å. L'existence de ce composé fut confirmée un peu plus tard par D. Reinen et F. Steffens qui établirent une cartographie de la répartition des différents types structuraux rencontrés parmi les fluorures M<sup>II</sup>M<sup>IV</sup>F<sub>6</sub> [7] et montrèrent que des déformations quadratiques pouvaient être imputées à l'effet Jahn Teller pour les cations M<sup>2+</sup> de configuration électronique d<sup>4</sup>, d<sup>6</sup> haut spin, d<sup>7</sup>, d<sup>9</sup> tels que Cr<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> [8].

Nous avons donc entrepris, à partir de l'analyse critique des résultats antérieurs, une étude systématique des phases du système MnF<sub>2</sub>-ZrF<sub>4</sub>. Les échantillons ont été synthétisés à partir de mélanges stœchiométriques des fluorures MnF<sub>2</sub> et ZrF<sub>4</sub> en tubes de nickel scellés sous argon. Les résultats obtenus lors de cette étude confirment l'existence du composé MnZrF<sub>6</sub> de structure ReO<sub>3</sub> ordonnée et montrent que ce fluorure est l'unique composé défini présent dans ce système. C'est la différence essentielle observée entre ce système et les autres systèmes MF<sub>2</sub>-ZrF<sub>4</sub> [2] où MF<sub>2</sub> est un difluorure de structure rutile, ces derniers se caractérisant par la présence de plusieurs composés définis. Ce résultat justifie à lui seul l'absence d'étude approfondie dans la littérature concernant ce système.

## **II- Le système KF-MnF<sub>2</sub>**

Une étude par analyse thermique différentielle concernant ce système a été effectuée par I.N. Belyaev et al. [9]. Cette étude a permis de caractériser les composés définis KMnF<sub>3</sub> et K<sub>2</sub>MnF<sub>4</sub>. A peu près simultanément une étude réalisée par J.C. Cousseins [10] sur le même système fait état d'un composé K<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>F<sub>7</sub> en sus des deux précédents. Ce composé avait alors été présenté comme ayant une symétrie quadratique et des paramètres de maille voisins de  $a = 4,19$  Å et  $c = 21,66$  Å. Celle-ci a été pleinement confirmée par l'étude structurale réalisée

par D. Babel et E. Herdtweck [11] sur monocristal puis corroborée lors de l'étude magnétique par diffraction neutronique qui a montré que ce composé s'ordonne antiferromagnétiquement au dessus de  $T_N = 58,3(2)$  K [12]. La structure cristalline du composé  $K_2MnF_4$  a été affinée par D. Babel et E. Herdtweck [11] à partir des données de la diffraction X sur monocristal. Elle est du type  $K_2NiF_4$ .

De très nombreuses études structurales et physico-chimiques ont été réalisées sur le composé  $KMnF_3$  qui possède plusieurs variétés polymorphiques [13, 14, 15]. Bien que de très nombreuses distorsions ou déformations soient signalées dans la littérature, il semble bien que la variété la plus fréquemment rencontrée et la plus stable soit la forme perovskite cubique. En tout état de cause c'est celle que nous avons obtenue sous forme pulvérulente lors de nos synthèses. L'analyse des différents travaux évoqués ci-dessus nous a paru suffisamment cohérente pour conclure à l'existence de 3 composés définis dans ce système et nous n'avons pas jugé utile de reprendre l'étude de celui-ci.

### **III- Le système $KF-ZrF_4$**

Ce système a fait l'objet d'une étude approfondie par analyse thermique différentielle, effectuée par A.V. Novoselova [16] et d'investigations plus ponctuelles réalisées par C.J. Barton et al. [17]. Les principaux résultats obtenus lors de cette étude sont résumés à la Figure I.1.

De cette analyse il ressort qu'un certain nombre de phases signalées lors des études ponctuelles reportées ci-dessus n'ont pas été caractérisées sur le plan structural, laissant planer un doute sur leur existence réelle, voire sur leur composition chimique exacte. Nous avons donc repris l'étude systématique de ce système et nous présenterons dans ce qui suit nos investigations et nos conclusions pour chacune des compositions caractéristiques de ce système. Notre étude confirme tout d'abord l'absence de composés définis dans la partie riche en  $ZrF_4$ , en particulier au delà de la composition stœchiométrique  $1 KF + 1 ZrF_4$  correspondant à la formulation  $KZrF_5$  et au composé le plus riche en  $ZrF_4$  rencontré dans ce système.

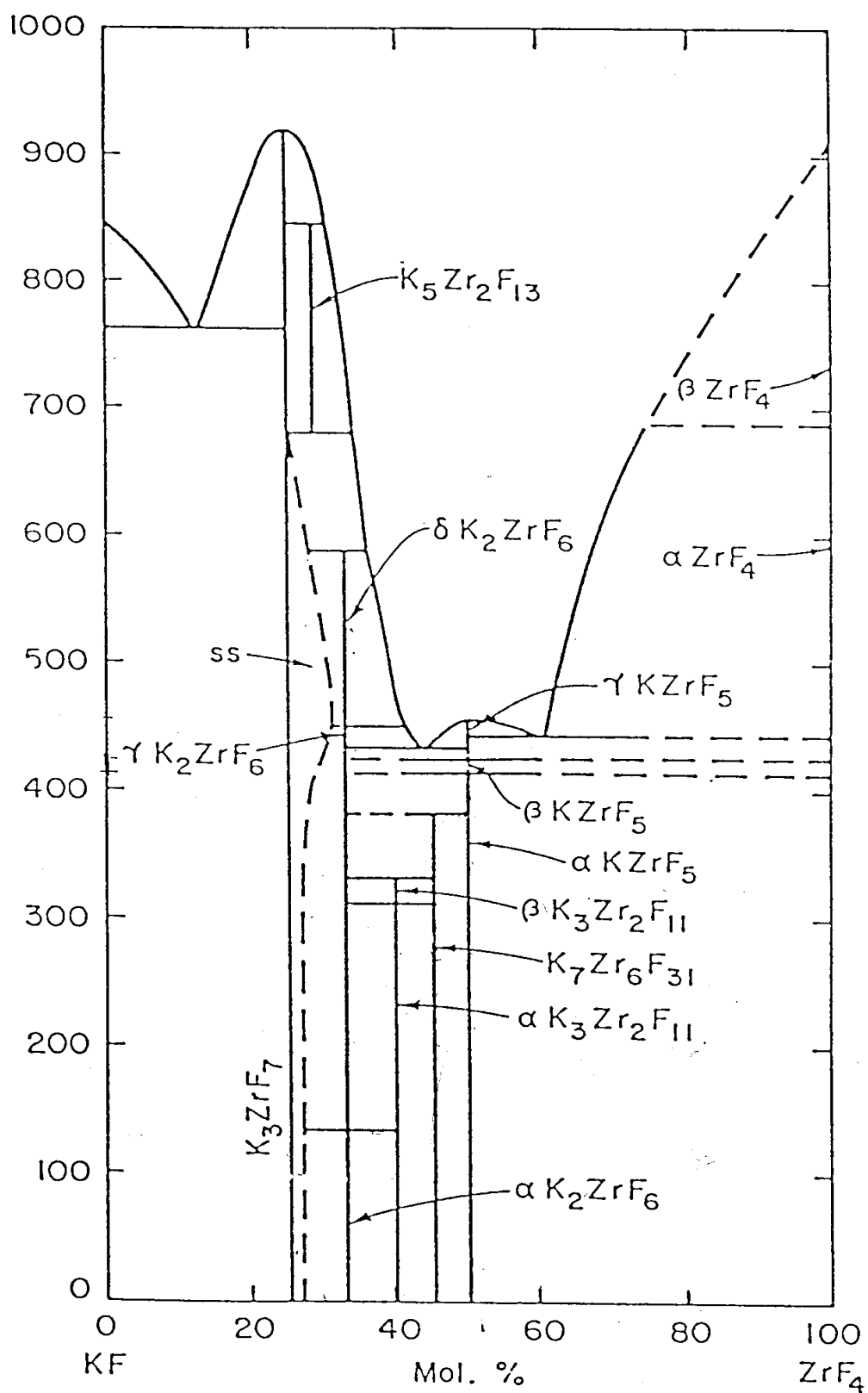


Figure I.1 : Diagramme de phase du système  $\text{KF-ZrF}_4$  d'après A.V. Novoselova et al. [16].

## IV- Reprise de l'étude du système $KF-ZrF_4$

### IV-1 Etude du composé $KZrF_5$

Ce composé a été reporté comme présentant trois variétés polymorphiques notées  $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\gamma$  respectivement par ordre de température croissant. Deux fiches JCPDS, n° 10-0148 et 10-149 décrivent les variétés  $\beta$  et  $\alpha$  respectivement sans en préciser les caractéristiques cristallographiques.

Le diffractogramme de rayons X simulé à partir de l'étude réalisée par V. Gaumet sur monocristal [18] ne s'identifie ni à la variété  $\alpha$ , ni à la variété  $\beta$ , ce qui semble parfaitement logique puisque la synthèse du monocristal ayant servi à réaliser l'étude structurale a été effectuée à 550°C. Cette procédure tenait compte du caractère congruent de la fusion de ce composé et la forme cristalline obtenue pourrait être la variété  $\gamma$ . Dans ces conditions il nous restait à confirmer l'existence de deux autres variétés polymorphiques. A cet égard nous avons effectué un certain nombre de synthèses dans des conditions expérimentales résumées dans le Tableau I.1.

Ces travaux ont permis de mettre en évidence une phase basse température inédite dont le diffractogramme X est représenté à la Figure I.2.

Cette phase obtenue après évaporation au bain de sable d'une solution de  $KZrF_5$  dissout dans l'acide fluorhydrique à 40 % a également été obtenue par synthèse hydrothermale, donnant naissance à un produit de très grande pureté. Toutefois les conditions expérimentales utilisées n'ont pas permis d'obtenir cette phase sous forme monocristalline. Nous avons donc effectué une tentative d'indexation automatique à l'aide du programme Dicvol [19].

**Tableau I.1 : Conditions expérimentales de synthèse des phases  $KZrF_5$ .**

Conditions de synthèse	Résultats	Stabilité à l'air
$KF + ZrF_4$ 260°C tube Ni	Phase inédite ( $\alpha$ - $KZrF_5$ ) + $K_3Zr_2F_{11}$	oui
$KF + ZrF_4$ 340°C	$\gamma$ - $KZrF_5$	oui
$KCl + ZrF_4$ 380°C sous F2	Phase inédite ( $\delta$ - $KZrF_5$ )	Evolution vers $\gamma$ - $KZrF_5$
$KZrF_5 + HF$ 40%	Phase inédite ( $\alpha$ - $KZrF_5$ )	oui
$KZrF_5$ hydrothermale	Phase inédite ( $\alpha$ - $KZrF_5$ )	oui

Celle-ci aboutit à une maille orthorhombique primitive dont les paramètres affinés à l'aide du programme Eracel sont :  $a = 18,5257 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,7026 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,6353 \text{ \AA}$ ,  $V = 946,83 \text{ \AA}^3$ . Une étude structurale ab-initio est actuellement en cours sur cette phase. Cette phase disparaît par recuit à plus haute température ( $340^\circ\text{C}$ ) au profit de la variété cristalline mise en évidence par V. Gaumet et al. [18]. En effet, par chauffage prolongé à cette température des cristaux de qualité suffisante ont pu être obtenus.

La maille cristallographique déterminée à partir de 25 réflexions centrées sur le diffractomètre automatique à quatre cercles ( $a = 3,8581 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,9482 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,3015 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 89,2507^\circ$ ,  $\beta = 89,6018^\circ$ ,  $\gamma = 89,0157^\circ$  et  $V = 95,96 \text{ \AA}^3$ ) est semblable à celle signalée par Y.M. Korenev et al. [20]. Son volume correspond au volume molaire de la variété cristallographique de  $KZrF_5$  décrite par V. Gaumet et al. [18], ce qui confirme à priori la composition et la nature du monocristal. Un examen un peu plus approfondi montre que pour une maille triclinique de ce type le nombre de motif par maille est unitaire ( $Z = 1$ ), ce qui implique que le seul groupe spatial possible est P1. Dès lors nous avons essayé de résoudre puis d'affiner la structure cristalline dans ce groupe. Cette tentative conduisit à une hypothèse raisonnable pour la localisation des cations mais ne permit pas de positionner les anions.

L'examen attentif de ces positions cationiques et des distances intercationiques caractéristiques permet de déduire de cette maille une maille d'ordre 6 correspondant à celle décrite par V. Gaumet [18]. La matrice de changement de base s'écrit alors :

$$M = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & -2 & 1 \end{pmatrix}$$

Dès lors l'affinement de la structure réalisé à partir de l'hypothèse cationique retranscrite en appliquant aux coordonnées atomiques la matrice inverse transposée,

$$\tilde{M}^{-1} = \begin{pmatrix} -1/2 & 0 & 1/2 \\ 1/3 & 1/3 & 1/3 \\ 1/6 & -1/3 & 1/6 \end{pmatrix}$$

montra qu'il s'agissait bien de la même structure que celle décrite par V. Gaumet.

Bien que cet affinement n'ait pas été réalisé à partir de l'unité asymétrique adéquate, les facteurs de reliabilité obtenus ( $R = 0,025$ ;  $R_w = 0,029$ ) sont suffisamment éloquents pour confirmer cette assertion.

Une autre variété polymorphique inédite de  $KZrF_5$  a été obtenue par synthèse dans l'état solide à  $380^\circ\text{C}$  sous courant de fluor pur à partir d'un mélange stœchiométrique 1  $KCl$  + 1  $ZrF_4$ . Son diffractogramme X est représenté à la Figure I.2. Une tentative d'indexation automatique sur poudre réalisée à l'aide du programme Dicvol a conduit à une maille monoclinique de  $1227,75 \text{ \AA}^3$  dont les paramètres caractéristiques sont :  $a = 10,4107 \text{ \AA}$ ,  $b = 17,3722 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,9108 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100,79^\circ$ . Toutefois la structure cristalline de ce composé n'a pu être déterminée ab-initio à partir de ces données. Abandonnée à l'air cette phase évolue lentement vers la variété  $KZrF_5$  étudiée par V. Gaumet.

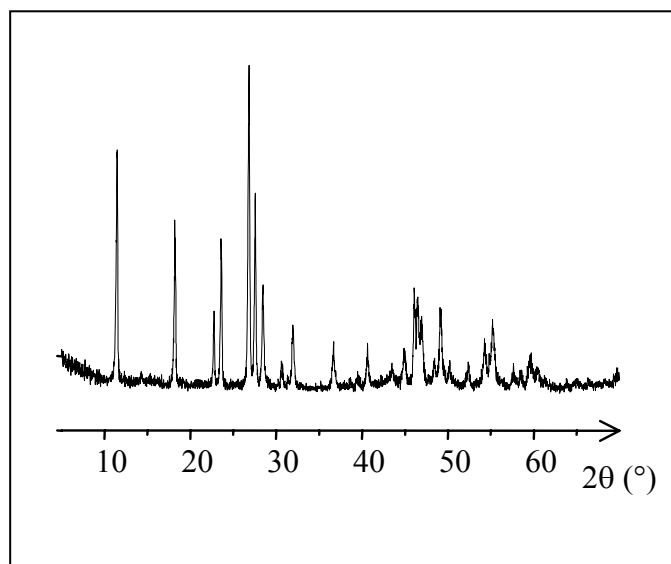


Figure I.2 : Diffractogramme X de  $KZrF_5$  obtenu à partir de la synthèse hydrothermale.

#### IV-1-1 Etude par RMN

Les spectres  $^{19}\text{F}$ -RMN donnés à la Figure I.3 ont été enregistrés à température ambiante à 282 MHz sans rotation sur un spectromètre Bruker Avance 300.

Du fait d'une configuration munie d'une sonde statique, une accumulation longue est nécessaire (2800 scans). L'échantillon est placé dans un tube de verre scellé (diamètre 5 mm).

Un temps de relaxation  $D_1$  de 2s est appliqué; celui-ci est suffisant dans le cas du noyau de fluor  $^{19}\text{F}$ .

En l'absence de rotation, les pics sont larges (environ 100 ppm à mi-hauteur pour la bande centrée à 281 ppm). Les déplacements chimiques référenciés par rapport à l'acide trifluoroacétique sont similaires quelle que soit la synthèse ou le dégazage. Donc aucune espèce fluorée, notamment HF, ne semble sensible au dégazage.

Les méthodes de synthèse de  $\text{KZrF}_5$  en solution peuvent entraîner la formation d'hydrates ou de composés contenant des molécules de HF entre les plans atomiques denses, c'est pourquoi nous avons enregistré les spectres RMN du proton à 300 MHz avec rotation à l'angle magique ( $^1\text{H}$ -RMN/MAS) grâce à une sonde multinoyaux fonctionnant avec un rotor en zircon de 4 mm de diamètre. Les échantillons sont dégazés une seconde fois sous vide primaire à 120°C durant une heure juste avant le remplissage du rotor (cette précaution avait également été prise pour les mesures de RMN sur le  $^{19}\text{F}$ ). Contrairement au pic principal à 10,84 ppm, la bande à 4,86 ppm diminue sensiblement d'intensité consécutivement au dégazage de l'échantillon (Figure I.4).

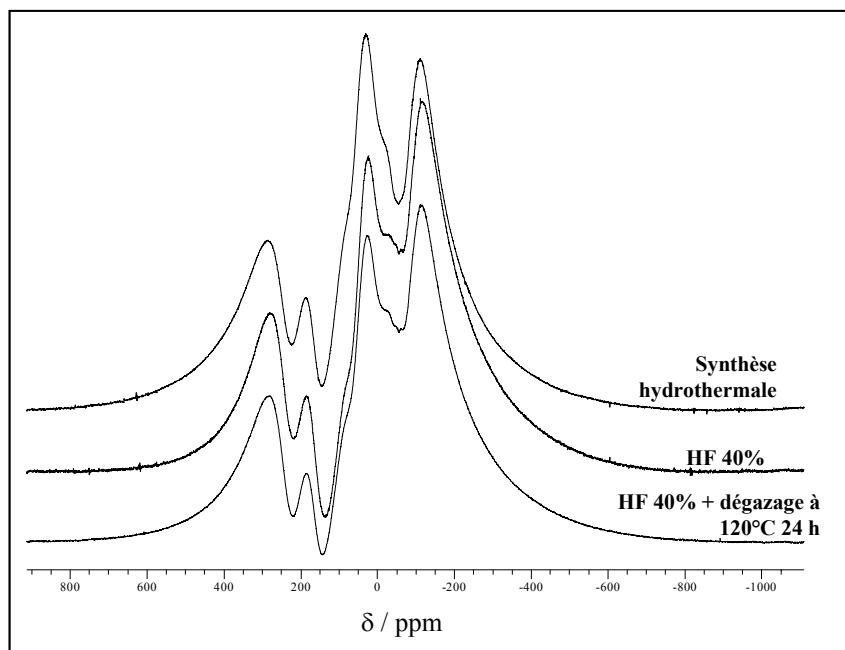
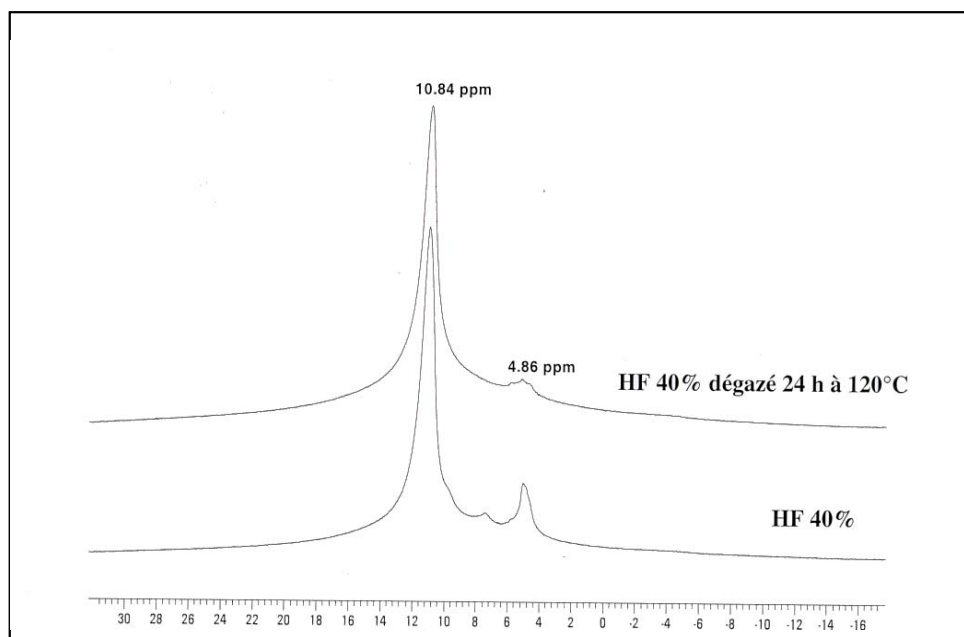


Figure I.3 : Spectres  $^{19}\text{F}$ -RMN de  $\text{KZrF}_5$  synthétisé dans HF 40% et par la méthode hydrothermale.



**Figure I.4 : Spectres  $^1\text{H}$ -RMN/MAS de  $\text{KZrF}_5$  synthétisé dans HF 40 % : effet du dégazage sous vide primaire à  $120^\circ\text{C}$  durant 24 heures.**

Ce déplacement chimique à 4,86 ppm est caractéristique de protons liés à un oxygène (par exemple, les déplacements chimiques sont de 1 et 5 ppm respectivement pour un alcool primaire et dans le phénol). Le dégazage se traduit donc certainement par une perte d'eau plutôt que d'acide fluorhydrique HF. De plus, une élimination de HF par dégazage aurait été identifiée par RMN du  $^{19}\text{F}$ . Les modifications structurales non réversibles lors du dégazage, observées par DRX, indiquent que la perte d'eau concerne probablement des molécules intercalées entre les plans atomiques denses de  $\text{KZrF}_5$  plutôt que des molécules adsorbées à la surface de la poudre.

#### **IV-2 Etude du composé $\text{K}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$**

Ce composé apparaît clairement sur le diagramme d'équilibre liquide-solide du système  $\text{KF-ZrF}_4$  reporté par A.V. Novoselova et al. [16] qui suggère qu'il se décompose dans l'état solide aux environs de  $380^\circ\text{C}$  selon la réaction :  $\text{K}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \rightarrow 5 \text{KZrF}_5 + \text{K}_2\text{ZrF}_6$ .



Cependant aucune fiche signalétique de ce composé n'est donnée dans le fichier JCPDS qui contient tous les autres composés issus de cette étude. Ceci peut s'expliquer par la difficulté que nous avons rencontrée nous-mêmes pour synthétiser ce composé. A l'issue d'un certain nombre de tentatives au cours desquelles nous avons fait varier la température de synthèse et le mode de refroidissement (refroidissement lent ou trempe selon le cas) nous n'avons pas obtenu d'échantillon dont le diffractogramme X aurait été proche du diffractogramme X de  $\text{K}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$  simulé à partir des positions atomiques de  $\text{K}_7\text{Tb}_6\text{F}_{31}$  et présenté à la Figure I.5. Cette difficulté à obtenir ce composé s'explique vraisemblablement par la position extrême qu'occupe celui ci dans le diagramme de répartition des composés  $\text{M}_7^{\text{I}}\text{M}_6^{\text{IV}}\text{F}_{31}$  (Figure I.6) en fonction des rayons ioniques  $r_{\text{M}^{4+}}$  et  $r_{\text{M}^{+}}$ . L'obtention, même sous forme impure, du composé  $\text{K}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$  était toutefois d'une grande importance pour le développement de notre thématique sur la comparaison des cristallographies des ions  $\text{Zr}^{4+}$  et  $\text{Tb}^{4+}$  en milieu fluoré. Il faut signaler à cet égard que tous les composés  $\text{M}_7^{\text{I}}\text{M}_6^{\text{IV}}\text{F}_{31}$  répertoriés (Tableau I.2) jusqu'à présent appartiennent au même type structural dont l'archétype est  $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$  [21]. Le composé le plus proche de  $\text{K}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$  dans le diagramme de répartition des composés  $\text{M}_7^{\text{I}}\text{M}_6^{\text{IV}}\text{F}_{31}$  est le composé  $\text{K}_7\text{Tb}_6\text{F}_{31}$  qui, à ce titre ne devrait pas jouir d'une stabilité très élevée. Or ce composé a été synthétisé pur sans difficulté et a fait l'objet d'une étude structurale à partir des données de la diffraction X sur poudre [22]. L'existence du composé  $\text{K}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$  dans lequel l'ion  $\text{Zr}^{4+}$  serait en coordinence 8 est cependant très vraisemblable d'après la règle empirique énoncée lors de la comparaison des cristallographies des ions  $\text{Zr}^{4+}$  et  $\text{Tb}^{4+}$  qui stipule que : " Les fluorozirconates et les fluoroterbates homologues sont isotypes lorsque les ions  $\text{Zr}^{4+}$  sont exclusivement en coordinence 8. Si l'ion  $\text{Zr}^{4+}$  adopte simultanément ou exclusivement une autre coordinence que la coordinence 8, le composé homologue du terbium tétravalent n'existe pas, ou si il existe, présente un autre type structural" .

La non existence de ce composé dans nos conditions expérimentales implique qu'un effort particulier soit fait sur cette stœchiométrie pour déterminer les conditions optimales et nécessite peut être d'entreprendre une nouvelle étude, au moins partielle du diagramme des équilibres liquide  $\leftrightarrow$  solide du système  $\text{KF-ZrF}_4$ .

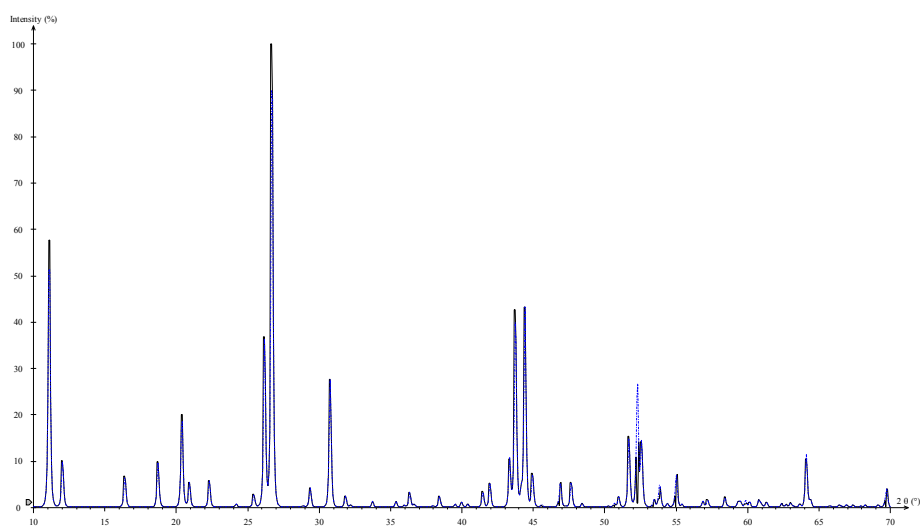
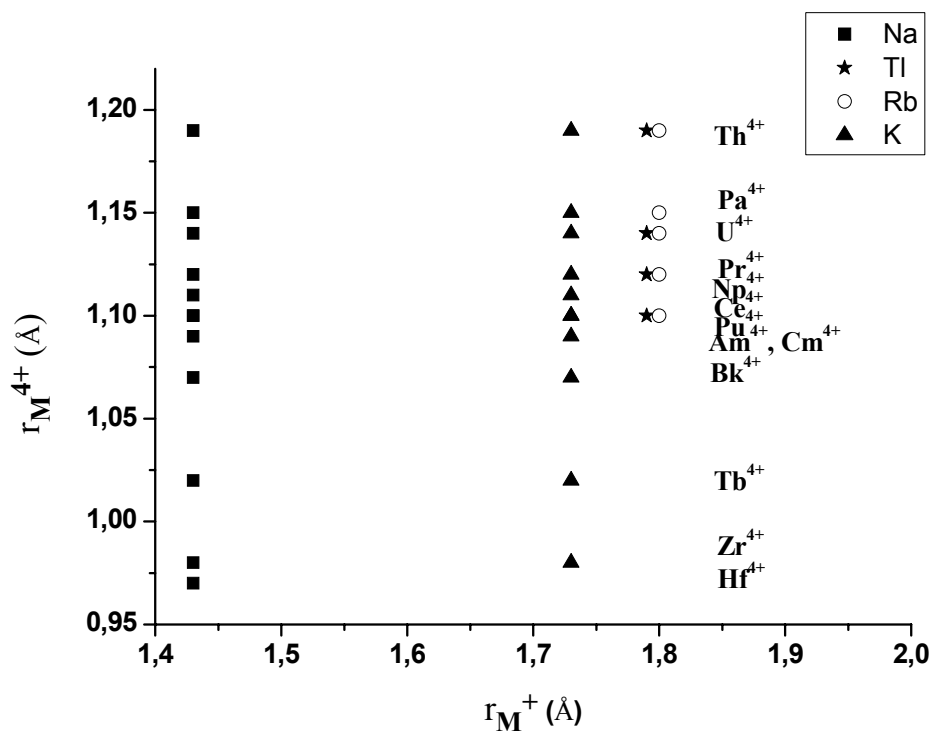
Figure I.5 : Diffractogramme X simulé de  $K_7Zr_6F_{31}$ .Figure I.6 : Diagramme de répartition des composés du type  $M^I_7M'^{IV}_6F_{31}$ .

Tableau I.2 : Paramètres de maille des composés de formule  $M^I_7M^{IV}_6F_{31}$ .

$M^I_7M^{IV}_6F_{31}$	a (Å)	c (Å)	V(Å <sup>3</sup> )	Références
$Ag_7Zr_6F_{31}$	14,01	9,79	1663,90	[23]
$Ag_7Hf_6F_{31}$	13,94	9,78	1646,57	[23]
$Ag_7Ce_6F_{31}$	14,70	9,98	1868,08	[23]
$Na_7Zr_6F_{31}$	13,81	9,43	1556,67	[21]
$Na_7Hf_6F_{31}$	13,80	9,40	1550,30	[24]
$Na_7Ce_6F_{31}$	14,66	9,70	1806,32	[25]
$Na_7Tb_6F_{31}$	14,14	9,57	1659,80	[22]
$Na_7Pa_6F_{31}$	14,81	9,85	1870,96	[26]
$Na_7Th_6F_{31}$	14,96	9,91	1921,12	[27/28]
$Na_7Pr_6F_{31}$	14,49	9,63	1751,03	[29]
$Na_7U_6F_{31}$	14,72	9,84	1846,47	[30]
$Na_7Np_6F_{31}$	14,64	9,78	1816,19	[31]
$Na_7Pu_6F_{31}$	14,52	9,70	1771,80	[32]
$Na_7Am_6F_{31}$	14,48	9,66	1754,92	[31]
$Na_7Cm_6F_{31}$	14,41	9,66	1737,32	[31]
$K_7Ce_6F_{31}$	15,10	10,32	2037,81	[25]
$K_7Tb_6F_{31}$	14,69	10,20	1907,90	[22]
$K_7Pa_6F_{31}$	15,18	10,46	2087,40	[26]
$K_7Th_6F_{31}$	15,29	10,45	2116,37	[33]
$K_7Pr_6F_{31}$	15,03	10,28	2012,82	[29]
$K_7U_6F_{31}$	15,13	10,36	2053,85	[34]
$K_7Cm_6F_{31}$	14,89	10,25	1968,09	[35]
$Tl_7Th_6F_{31}$	15,6	10,84	2284,53	[36]
$Tl_7U_6F_{31}$	15,6	10,84	2284,53	[36]
$Tl_7Pu_6F_{31}$	15,08	10,35	2038,33	[37]
$Rb_7Pa_6F_{31}$	15,49	10,75	2233,79	[26]
$Rb_7Th_6F_{31}$	15,39	10,74	2202,74	[38]
$Rb_7U_6F_{31}$	15,44	10,66	2200,81	[34/39]
$Rb_7Pu_6F_{31}$	15,21	10,61	2125,71	[32]
$Rb_7Np_6F_{31}$	15,24	10,62	2136,12	[32]
$(NH_4)_7Ce_6F_{31}$	15,24	10,73	2158,24	[40]
$(NH_4)_7U_6F_{31}$	15,4	10,49	2154,50	[34/41/42]
$(NH_4)_7Pu_6F_{31}$	15,18	10,36	2067,44	[41]

### IV-3 Etude du composé $K_3Zr_2F_{11}$

Ce composé a été signalé et présenté comme étant dimorphe lors de l'étude du système  $KF-ZrF_4$  effectuée simultanément par A.V. Novoselova et al. [16] d'une part, par C.J. Barton et al. [17] d'autre part. La fiche JCPDS n°10-151 établie d'après les résultats de H. Insley et al. [24] décrit la variété basse température  $\alpha-K_3Zr_2F_{11}$ . D'après les données du diagramme d'équilibre liquide-solide du système  $KF-ZrF_4$  la transition de phase  $\alpha \rightarrow \beta$  se situerait un peu au-dessus de 300°C. Nous avons synthétisé un échantillon à 260°C en tube de nickel scellé sous atmosphère d'argon et obtenu de manière reproductible un diffractogramme X caractéristique d'un composé défini, pur selon toute vraisemblance, mais qui ne présente aucune analogie avec celui de la fiche JCPDS n° 10-151. Un diffractogramme de rayons X effectué sur ce même échantillon après passage à l'ATD au-delà de 400°C laisse apparaître très nettement le diagramme caractéristique du composé  $K_2ZrF_6$ . Ce résultat corrobore bien le diagramme d'équilibre puisque celui-ci montre que le composé  $K_3Zr_2F_{11}$  se décompose dans l'état solide selon la réaction :



et qu'à son tour la phase  $K_7Zr_6F_{31}$ , peu stable, se décompose selon la réaction :



et montre que le composé que nous avons synthétisé (Figure I.7) appartient bien au système  $KF-ZrF_4$  (on exclut par ce biais la présence d'oxyfluorure). La détermination de sa structure cristalline devrait renforcer notre hypothèse.

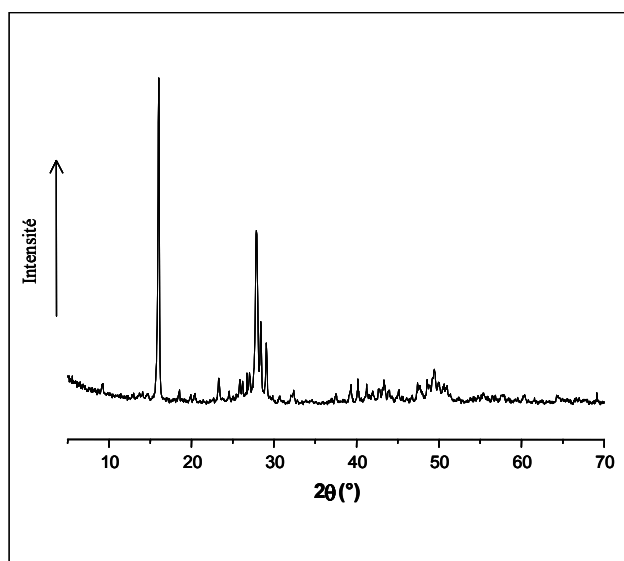


Figure I.7 : Diffractogramme X du composé  $K_3Zr_2F_{11}$ .

## V- Etude du système $\text{KF-MnF}_2\text{-ZrF}_4$

Une étude "isotherme" du système ternaire  $\text{KF-MnF}_2\text{-ZrF}_4$  par diffraction X sur des échantillons pulvérulents synthétisés dans l'état solide à  $550^\circ\text{C}$  à partir de mélanges stoechiométriques des fluorures de départ  $\text{KF}$ ,  $\text{MnF}_2$  et  $\text{ZrF}_4$  a été réalisée. Les réactions ont été effectuées en tubes de nickel ou de platine scellés sous atmosphère d'argon après dégazage. Plusieurs recuits entrecoupés de broyages ont été nécessaires pour obtenir des échantillons parfaitement purs. La Figure I.8 retrace les différentes étapes effectuées lors de la prospection de ce système. Le Tableau I.3 résume les résultats obtenus lors de l'étude radiocristallographique.

Cette étude a révélé l'existence de la phase  $\text{KMnZrF}_7$  correspondant à la stoechiométrie  $1 \text{ KF} + 1 \text{ MnF}_2 + 1 \text{ ZrF}_4$ . Nous avons donc entrepris l'étude structurale de ce composé.

**Tableau I.3 : Analyse radiocristallographique du système ternaire  $\text{KF} - \text{MnF}_2 - \text{ZrF}_4$   
(coupe isotherme à  $550^\circ\text{C}$ ).**

Points représentatifs	Compositions molaires ( % )			Phases identifiées par DRX
	KF	$\text{MnF}_2$	$\text{ZrF}_4$	
1	33,33	33,33	33,33	$\text{KMnZrF}_7$
2	66,66	16,667	16,667	$\text{KMnF}_3 + \text{K}_3\text{ZrF}_7$
3	16,667	16,667	66,66	$\text{MnZrF}_6 + \text{KMnZrF}_7$
4	16,667	66,66	16,667	$\text{MnF}_2 + \text{KMnZrF}_7$
5	83,33	8,333	8,333	$\text{KF} + \text{K}_3\text{ZrF}_7$
6	43,75	12,5	43,75	$\text{KZrF}_5 + \text{KMnZrF}_7$
7	12,5	43,75	43,75	$\text{MnZrF}_6 + \text{KMnZrF}_7$
8	60	0	40	$\text{K}_3\text{Zr}_2\text{F}_{11}$
9	50	0	50	$\gamma\text{-KZrF}_5$
10	53,8	0	46,2	$\text{K}_3\text{Zr}_2\text{F}_{11} + \text{KZrF}_5$
11	0	33,33	66,66	$\text{MnZrF}_6 + \text{ZrF}_4$
12	62,5	12,5	25	$\text{KMnF}_3 + \text{K}_3\text{ZrF}_7 + \text{K}_2\text{ZrF}_6$
13	0	66,66	33,33	$\text{MnF}_2 + \text{MnZrF}_6$



Des monocristaux de cette phase  $\text{KMnZrF}_7$  ont été obtenus par recuit prolongé à  $340^\circ\text{C}$  d'un échantillon stœchiométrique  $1 \text{ KF} + 1 \text{ MnF}_2 + 1 \text{ ZrF}_4$  en tube de platine scellé. Ils se présentent sous forme de plaquettes translucides. Ils ont pu être identifiés en tant que tels par comparaison entre les diffractogrammes X obtenus à partir de cristaux triés à la loupe binoculaire puis écrasés d'une part et ceux enregistrés à partir d'échantillons pulvérulents synthétisés dans l'état solide d'autre part. Le diffractogramme X caractéristique de cette phase est présenté à la Figure I.9.

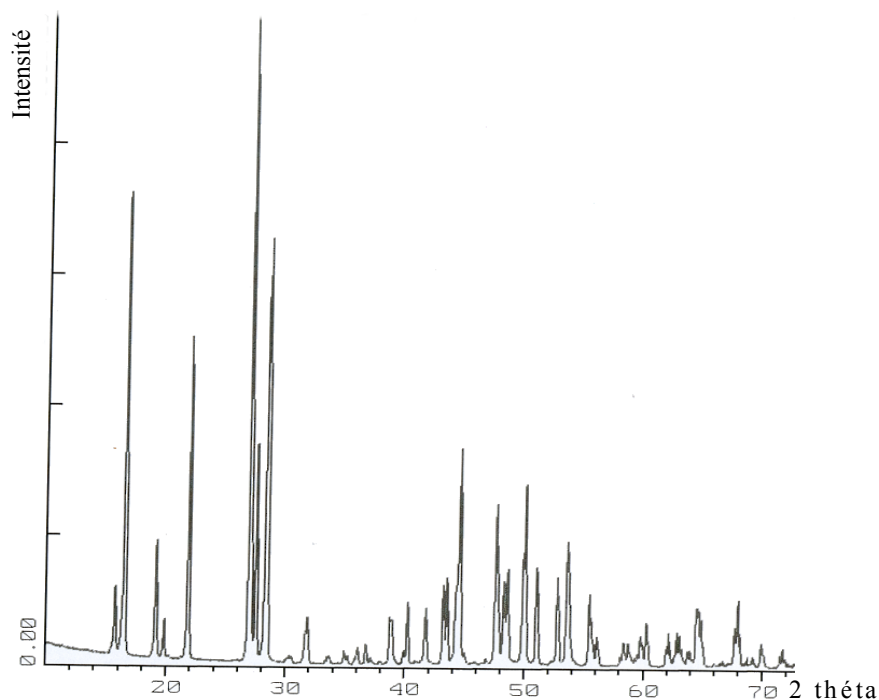


Figure I.9 : Diffractogramme X du composé  $KMnZrF_7$ .

## V-2 Etude structurale

### V-2-1 Détermination de la maille cristalline

A partir de 25 réflexions centrées à l'aide du diffractomètre automatique à 4 cercles, toutes indexables, une maille de symétrie orthorhombique et de paramètres  $a = 6,6416 \pm 0,0072 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,7571 \pm 0,0017 \text{ \AA}$  et  $c = 8,1502 \pm 0,0015 \text{ \AA}$  a été obtenue avec un bon indice de qualité.

Les conditions d'existence relevées sur les différentes réflexions et qui ont été confirmées par l'ensemble de l'enregistrement sont compatibles avec les groupes spatiaux  $Cmcm$ ,  $Cmc2_1$  ou  $C2cm$ .

### V-2-2 Enregistrement des intensités diffractées

Les intensités diffractées ont été mesurées à la température ambiante à l'aide du diffractomètre automatique à quatre cercles NONIUS CAD 4. Les conditions d'enregistrement sont précisées dans le Tableau I.4. A l'issue de l'enregistrement les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Une correction d'absorption empirique déterminée à

partir de séries de psi-scans portant sur les réflexions (2 0 0) et (-3 -1 0) a été appliquée à l'ensemble des données. La valeur moyenne du facteur de transmission est de 0,792 (les valeurs minimale et maximale étant respectivement de 0,668 et 0,987).

### V-2-3 Détermination de la structure et affinement

La structure a été résolue à partir de la fonction de Patterson, par la méthode de l'atome lourd. L'hypothèse structurale obtenue par déconvolution de la fonction de Patterson tridimensionnelle a été testée dans le groupe centrosymétrique  $Cmcm$  (n°63) et a permis un affinement satisfaisant des coordonnées atomiques et des facteurs de déplacement thermique anisotrope.

La fonction minimisée s'écrit  $R_w = [\sum \{(\omega F_o^2 - (ScFc)^2 / \sum \omega F_o^2)\}^{1/2}]$  où  $F_o$  et  $F_c$  sont les facteurs de structures observés et calculés et  $Sc$  le facteur d'échelle. Le schéma de pondération utilisé est du type :  $\omega = 1$  pour  $F_o < 0,8 F_{o_{max}}$  et  $\omega = (0,8 F_{o_{max}} / F_o)^2$  pour  $F_o > 0,8 F_{o_{max}}$ .

Les facteurs de diffusion atomique relatifs aux ions  $K^+$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zr^{4+}$  et  $F^-$  utilisés sous forme analytique et corrigés des effets de la dispersion anormale  $\Delta f'$  et  $\Delta f''$  sont tirés des tables internationales de cristallographie [43]. L'affinement des coordonnées cationiques et des facteurs de déplacement thermique isotrope confirme la localisation des atomes de Zr dans le site 4c et des atomes de Mn et de K dans les sites 4c et 4a respectivement, et conduit à un facteur  $R = 0,204$  ( $R_w = 0,277$ ). Une synthèse de Fourier différence à partir des résultats précédents a révélé l'existence de quatre positions cristallographiques indépendantes pour les atomes de fluor. L'affinement des coordonnées de tous les atomes et de leurs facteurs de déplacement thermique isotrope abaisse la valeur du facteur de reliabilité  $R$  à 0,086 ( $R_w = 0,102$ ). Enfin un nouvel affinement des coordonnées atomiques et des facteurs de déplacement thermique anisotrope incluant un coefficient d'extinction secondaire abaisse le facteur  $R$  à la valeur finale  $R = 0,046$  ( $R_w = 0,048$ ). Les coordonnées atomiques et les facteurs de déplacement thermique des atomes indépendants sont rassemblés dans les Tableau I.5 et Tableau I.6 respectivement. Les principales distances sont données dans le Tableau I.8.



**Tableau I.4 : Caractéristiques cristallographiques, conditions d'enregistrement  
et détails sur l'affinement de  $KMnZrF_7$ .**

Formule	$KMnZrF_7$
M (g.mol <sup>-1</sup> )	318,245
Symétrie / Groupe d'espace	Orthorhombique / Cmc <sub>2</sub> m (n° 63)
a (Å)	6,642(7)
b (Å)	10,757(1)
c (Å)	8,150(1)
V (Å <sup>3</sup> )	582,2885
Z	4
Densité calculée (g.cm <sup>-3</sup> )	3,63
Dimensions du monocristal (mm <sup>3</sup> )	0,02x0,03x0,05
Radiation	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0,7109 Å)
Coefficient d'absorption linéaire (mm <sup>-1</sup> )	$\mu$ = 46,34
Mode de balayage	$\omega$ -2 $\theta$
Largeur de balayage (°)	(0,80 + 0,35 tan $\theta$ )
Ouverture du compteur (mm)	(2,70 + 0,40 tan $\theta$ )
Domaine angulaire exploré	$1 \leq \theta \leq 35^\circ$ $0 \leq h \leq 10, 0 \leq k \leq 17, 0 \leq l \leq 13$
Contrôle d'intensité	3600 s, $\sigma$ = 0,02
Nombre de réflexions mesurées	1507
Nombre de réflexions nulles	861
Nombre de réflexions utilisées dans l'affinement satisfaisant au critère $I > 3\sigma(I)$ :	462
Nombre final de variables	36
R	0,046
R $\omega$	0,048
Indice de qualité de l'affinement	s = 2,332
Densité électronique résiduelle dans la Fourier différence finale (e Å <sup>-3</sup> )	2,847 près de F(4) -2,518 près de Zr

**Tableau I.5 : Positions atomiques de  $KMnZrF_7$ .**

Atomes	Sites	x	y	z	Biso (Å <sup>2</sup> )
K	4a	1/2	1/2	0	2,52(5)
Mn	4c	1/2	0,1904(2)	3/4	0,93(2)
Zr	4c	0	0,3097(1)	3/4	0,74(1)
F(1)	8f	0	0,298(1)	-0,005(1)	5,3(2)
F(2)	8g	0,3012(9)	0,3608(5)	3/4	2,3(1)
F(3)	8g	0,1812(9)	0,1512(5)	3/4	2,5(1)
F(4)	4c	0	0,495(1)	3/4	8,3(5)

Tableau I.6 : Facteurs de déplacement thermique anisotrope de  $KMnZrF_7$ .

Atomes	$\beta(1,1)$	$\beta(2,2)$	$\beta(3,3)$	$\beta(1,2)$	$\beta(1,3)$	$\beta(2,3)$
K	0,0238(8)	0,038(2)	0,0061(3)	0	0	0,0003(7)
Mn	0,0051(3)	0,0021(1)	0,0034(2)	0	0	0
Zr	0,0042(2)	0,00161(6)	0,0028(1)	0	0	0
F(1)	0,023(2)	0,024(2)	0,0033(6)	0	0	0,001(3)
F(2)	0,005(1)	0,0026(4)	0,018(1)	-0,001(1)	0	0
F(3)	0,007(1)	0,0018(4)	0,021(1)	-0,000(1)	0	0
F(4)	0,010(2)	0,0021(6)	0,084(7)	0	0	0

V-2-4 Analyse de la structure

Nous avons procédé à une analyse de la structure en calculant les charges formelles portées par les anions. Nous avons pour cela effectué un calcul de valences électrostatiques selon une méthode dérivée de celle de Zachariasen [44] (voir chapitre IV). Les calculs ont été effectués avec la valeur  $b = 0,37$  proposée par I. D. Brown et D. Altermatt [45] et utilisée par N. E. Brese et O'Keeffe lors de la détermination des valeurs paramétrales  $R_{ij}$  [46]. Les valeurs  $R_{ij}$  utilisées lors de nos calculs sont celles reportées par N. E. Brese et O'Keeffe [46], en l'occurrence :

$$R_{ij} = 1,854 \text{ \AA} \text{ pour la liaison Zr-F}$$

$$R_{ij} = 1,698 \text{ \AA} \text{ pour la liaison Mn-F}$$

$$R_{ij} = 1,990 \text{ \AA} \text{ pour la liaison K-F}$$

L'ensemble des valeurs obtenues à partir de nos données structurales est répertorié dans le Tableau I.7. Les charges formelles portées par les anions sont conformes aux valeurs théoriques attendues.

Tableau I.7 : Valences électrostatiques dans  $KMnZrF_7$ .

$S_{ij}$	K	Mn	Zr	Environnement	$V_{anion}$	$V_{th.}$
F(1)	0,038	0,353	0,676	1 Zr + 1 Mn + 1 K	1,07	1
F(2)	0,097	0,220	0,551	1 Zr + 1 Mn + 2 K	0,97	1
F(3)	0,092	0,287	0,534	1 Zr + 1 Mn + 2 K	1,01	1
F(4)		0,339	0,68	1 Zr + 1 Mn	1,02	1
Environnement	4 F(2) + 4 F(3) + 2 F(1)	2 F(1) + 1 F(4) + 2 F(3) + 2 F(2)	2 F(1) + 1 F(4) + 2 F(3) + 2 F(2)			
$V_{cation}$	0,83	2,06	4,20			
$V_{th.}$	1	2	4			

V-2-4-1 Description de la structure

Les atomes de zirconium et de manganèse sont entourés de sept atomes de fluor chacun sous forme de bipyramide à base pentagonale assez régulière de symétrie mm ( $C_{2v}$ ) dont les sommets apicaux sont occupés par les atomes de fluor F(1). Au sein du polyèdre de coordination du zirconium les distances Zr-F se répartissent dans l'intervalle 1,998 - 2,087 Å, la distance Zr-F moyenne, égale à 2,044 Å, étant légèrement inférieure à la somme des rayons ioniques de Shannon et Prewitt [47] soit 2,11 Å. On peut remarquer que cette distribution des distances Zr-F est assez similaire à celle rencontrée dans le composé  $\beta$ -BaZr<sub>2</sub>F<sub>10</sub> [48] où la distance Zr-F moyenne caractérisant une coordinence 7 sous forme de bipyramide pentagonale est égale à 2,05 Å et résulte d'une répartition des distances Zr-F dans l'intervalle 1,93 - 2,17 Å. Cette distance Zr-F moyenne de 2,044 Å est typique des distances Zr-F moyennes observées pour du zirconium heptacoordiné, lesquelles se situent dans l'intervalle 2,02 - 2,08 Å [49].

En ce qui concerne l'ion  $Mn^{2+}$  la coordinence 7 demeure assez rare en milieu fluoré, à tel point qu'aucune valeur du rayon ionique de cet élément n'est donnée dans la table initiale des rayons ioniques de Shannon et Prewitt [47]. Par contre une valeur de 1,04 Å est proposée à partir d'un calcul pour cet ion en coordinence 7 pris dans un état de spin fort dans la version révisée de 1976 de cette table [50].

Dès lors nous constatons que la valeur moyenne des distances Mn-F au sein du polyèdre de coordination égale à 2,157 Å est inférieure à la distance théorique de Shannon et Prewitt, c'est à dire 2,23 Å. La coordinence 7 du manganèse divalent n'a été signalée qu'à

quelques reprises dans les fluorures parmi lesquels nous pouvons citer  $MnCrF_5$  [51],  $\alpha$ - $MnGaF_5$  [51] et  $NaBa_2Mn_3F_{11}$  [52] où les longueurs de liaison Mn-F moyennes au sein du polyèdre sont respectivement égales à 2,223 et 2,189 Å. Dans tous ces exemples, la coordinence 7 se présente sous la forme d'une bipyramide à base pentagonale.

**Tableau I.8 : Principales distances interatomiques dans  $KMnZrF_7$ .**

Polyèdre de coordination du Zr [7]

Zr	F(4)	F(1)	F(1)	F(2)	F(2)	F(3)	F(3)
F(4)	<b>1,998(12)</b>	2,915(13)	2,915(13)	2,470(9)	2,470(9)	3,893(13)	3,893(13)
F(1)	93,7(3)	<b>1,999(7)</b>	3,990(10)	2,905(7)	2,905(7)	2,814(9)	2,814(9)
F(1)	93,7(3)	172,6(5)	<b>1,999(7)</b>	2,905(7)	2,905(7)	2,814(9)	2,814(9)
F(2)	74,7(2)	91,0(1)	91,0(1)	<b>2,074(6)</b>	4,001(8)	2,390(8)	3,917(8)
F(2)	74,7(2)	91,0(1)	91,0(1)	149,3(2)	<b>2,074(6)</b>	3,917(8)	2,390(8)
F(3)	148,0(2)	87,0(3)	87,0(3)	70,1(2)	140,6(2)	<b>2,087(5)</b>	2,407(8)
F(3)	148,0(2)	87,0(3)	87,0(3)	140,6(2)	70,1(2)	70,5(2)	<b>2,087(5)</b>

$$\langle Zr - F \rangle = 2,044 \text{ Å}$$

Polyèdre de coordination du Mn [7]

Mn	F(1)	F(1)	F(4)	F(3)	F(3)	F(2)	F(2)
F(1)	<b>2,084(7)</b>	4,160(11)	3,045(13)	3,018(7)	3,018(7)	2,996(9)	2,996(9)
F(1)	173,0(5)	<b>2,084(7)</b>	3,045(13)	3,018(7)	3,018(7)	2,996(9)	2,996(9)
F(4)	93,5(3)	93,5(3)	<b>2,098(13)</b>	2,700(9)	2,700(9)	4,145(13)	4,145(13)
F(3)	90,7(1)	90,7(1)	78,7(2)	<b>2,159(5)</b>	4,235(8)	2,390(8)	4,111(8)
F(3)	90,7(1)	90,7(1)	78,7(2)	157,5(2)	<b>2,159(5)</b>	4,111(8)	2,390(8)
F(2)	87,2(3)	87,2(3)	144,2(1)	65,5(2)	137,0(2)	<b>2,259(6)</b>	2,641(8)
F(2)	87,2(3)	87,2(3)	144,2(1)	137,0(2)	65,5(2)	71,6(2)	<b>2,259(6)</b>

$$\langle Mn - F \rangle = 2,157 \text{ Å}$$

Polyèdre de coordination du K [10]

K	F(2)	F(2)	F(2)	F(2)	F(3)	F(3)	F(3)	F(3)	F(1)	F(1)
F(2)	<b>2,853(4)</b>	5,706(5)	5,058(5)	2,641(8)	4,017(8)	4,079(3)	4,795(4)	3,127(8)	5,276(11)	2,996(9)
F(2)	180,0	<b>2,853(4)</b>	2,641(8)	5,059(5)	4,079(1)	4,017(8)	3,127(7)	4,795(4)	2,996(9)	5,276(11)
F(2)	124,9(2)	55,1(2)	<b>2,853(4)</b>	5,706(5)	4,795(4)	3,127(7)	4,017(8)	4,795(4)	2,996(9)	5,276(11)
F(2)	55,1(2)	124,9(2)	180,0	<b>2,853(4)</b>	3,187(7)	4,795(4)	4,079(3)	4,017(8)	5,276(11)	2,996(9)
F(3)	89,1(1)	90,9(1)	113,8(1)	66,2(1)	<b>2,872(4)</b>	5,743(5)	5,214(5)	2,407(8)	2,814(9)	5,395(11)
F(3)	90,9(1)	89,1(1)	66,2(1)	113,8(1)	180,0	<b>2,872(4)</b>	2,407(8)	5,214(5)	5,395(11)	2,814(9)
F(3)	113,8(1)	66,2(1)	89,1(1)	90,9(1)	130,4(2)	49,6(2)	<b>2,872(4)</b>	2,401(8)	5,395(11)	2,814(9)
F(3)	66,2(1)	113,8(1)	90,9(1)	89,1(1)	49,6(2)	130,4(2)	180,0	<b>2,872(4)</b>	2,814(9)	5,395(11)
F(1)	121,0(2)	59,0(2)	59,0(2)	121,0(2)	54,9(2)	125,2(2)	125,2(2)	54,9(2)	<b>3,203(11)</b>	3,477(5)
F(1)	59,0(2)	121,0(2)	121,0(2)	59,0(2)	125,2(2)	54,9(2)	54,9(2)	125,2(2)	180,0	<b>3,203(11)</b>

$$\langle K - F \rangle = 2,931 \text{ Å}$$

Chaque bipyramide entourant l'un ou l'autre des cations  $Mn^{2+}$  et  $Zr^{4+}$  est reliée à trois bipyramides de l'autre, deux étant reliées par des arêtes communes F(2)-F(3), la troisième par un sommet F(4) (Figure I.10a). Les atomes de fluor partagés F(2), F(3) et F(4) appartiennent tous au plan équatorial des bipyramides. Cet enchaînement engendre un feuillet plan de formule  $M_2X_7$  qui se développe perpendiculairement à la direction  $[0\ 0\ 1]$ . Ces feuillets sont ensuite reliés entre eux par des sommets qui impliquent les atomes de fluor axiaux F(1) des bipyramides (Figure I.10b). Cet empilement engendre une alternance et un ordre cationique rigoureux  $Mn^{2+} - Zr^{4+}$  le long de la direction cristallographique  $[0\ 0\ 1]$ . Cet enchaînement polyédrique délimite des canaux pseudo-hexagonaux qui sont parallèles à la direction  $c$  et dans lesquels se situent les ions  $K^+$  en coordinence 10. Il est assez semblable à celui rencontré dans les structures  $KIn_2F_7$  [53] ou  $\beta-KYb_2F_7$  [54] et laisse supposer que le couple  $Mn^{2+} - Zr^{4+}$  pourrait aisément être substitué par deux ions trivalents tels que  $In^{3+}$  ou une terre rare  $Ln^{3+}$  de faible rayon ionique, en particulier  $Er^{3+}$ .

A l'heure actuelle les fluorures de formule  $KM^{II}ZrF_7$  se répartissent essentiellement en quatre types structuraux qui se différencient par les coordinences respectives de l'élément bivalent et du zirconium (Tableau I.9 et Figure I.11). La première famille dont l'archétype correspond au composé  $TlMnZrF_7$  [55] et à laquelle appartient notre représentant  $KMnZrF_7$  se caractérise par des coordinences 7 sous forme de bipyramides pentagonales des cations bivalents et du zirconium. Bien qu'ayant été décrits dans le système monoclinique avec le groupe spatial  $P2_1/m$  ( $n^\circ 11$ ), il est vraisemblable que les deux fluorures homologues  $TlMnZrF_7$  et  $RbMnZrF_7$  [55] puissent se décrire dans la symétrie orthorhombique avec le groupe d'espace  $Cmcm$  ( $n^\circ 63$ ). Ce dernier englobe en effet tous les éléments de symétrie groupe  $P2_1/m$  et la quasi-égalité des paramètres  $a$  et  $c$  avec un angle  $\beta$  de  $117^\circ 7'$  reflète le passage possible d'une maille à l'autre selon les relations :

$$\vec{a}_{ortho} = \vec{a}_{mono} + \vec{c}_{mono}$$

$$\vec{b}_{ortho} = \vec{c}_{mono} - \vec{a}_{mono}$$

$$\vec{c}_{ortho} = \vec{b}_{mono}$$

Il est donc probable que tous les fluorures  $M^I MnZrF_7$  ( $M^I = K, Rb, Tl, NH_4$ ) soient isotypes et cristallisent dans le système orthorhombique.

La deuxième famille dont l'archétype est le fluorure  $KCuZrF_7$  [56] fait apparaître l'élément bivalent en coordinence 6 octaédrique et le zirconium en coordinence 8 sous forme d'antiprisme d'Archimède. Ce composé se décrit encore avec le groupe  $Cmcm$  mais avec un doublement du paramètre  $b$  correspondant à l'alternance le long de cette direction de deux

types de dimères formés par l'association de deux antiprismes d'Archimède  $(ZrF_8)^{4-}$  par une arête commune et de deux octaèdres  $(CuF_6)^{4-}$  par un sommet (Figure I.11). Les dimères  $(Zr_2F_{14})^{4-}$  et  $(Cu_2F_{11})^{7-}$  sont reliés entre eux par des arêtes communes, selon la direction  $[010]$ . Cet enchainement polyédrique engendre des feuillets de formule  $M_2X_{11}$  perpendiculairement à la direction  $[001]$ . Ces feuillets sont reliés entre eux par mise en commun de sommets pour former l'édifice tridimensionnel. Deux feuillets consécutifs sont décalés de  $\frac{\vec{b}}{2}$  l'un par rapport à l'autre ce qui fait que chaque octaèdre d'un feuillet est relié à un antiprisme du feuillet adjacent et vice-versa.

Les fluorures  $KM^{II}ZrF_7$  ( $M^{II} = Pd$  [57],  $V$  [58]) sont les représentants du troisième type structural dans lequel les éléments bivalents sont en coordinence 6 octaédrique et le zirconium est en coordinence 7 sous forme de bipyramide pentagonale. Ce type structural se décrit encore dans la symétrie orthorhombique mais avec le groupe spatial  $Pnna$  et comporte une unité structurale de base formée de l'association d'un octaèdre  $(MF_6)^{4-}$  et d'une bipyramide pentagonale  $(ZrF_7)^{4-}$  par une arête commune. Chacune de ces unités structurales s'associe à quatre autres unités identiques par mise en commun de sommets entre les bipyramides et les octaèdres (Figure I.11) pour former des feuillets perpendiculaires à la direction  $[0\ 1\ 0]$ . Ces feuillets s'associent entre eux par mise en commun de sommets entre bipyramides et octaèdres pour former l'édifice tridimensionnel.

Enfin le quatrième type structural est représenté par le composé  $KSnZrF_7$  [59] dans lequel l'étain bivalent se trouve en coordinence 5 sous forme de bipyramide à base carrée et le zirconium en coordinence 8 antiprismatique. Cette structure se décrit dans la symétrie orthorhombique avec le groupe d'espace  $Pnna$  (n° 52). Nous constatons à travers cette série de fluorures  $KM^{II}ZrF_7$  qu'en dépit d'une formulation homologue il existe une grande diversité de combinaisons possibles entre les coordinences des cations bivalents et du zirconium conduisant à autant de types structuraux différents. Il n'existe pas non plus de corrélations évidentes entre le type structural d'un fluorure de formule  $KM^{II}ZrF_7$  et la structure du difluorure  $MF_2$  puisque  $VF_2$ ,  $MnF_2$  et  $PdF_2$  présentent tous la structure rutilé dans les conditions ordinaires de température et de pression. L'effet Jahn-Teller inhérent à la configuration électronique  $d^9$  du cuivre ne se manifeste pas non plus dans le cas du fluorure  $KCuZrF_7$  puisque celui-ci cristallise avec le groupe spatial le plus symétrique de la série. Des travaux supplémentaires seraient nécessaires pour compléter cette famille de fluorures  $ABCF_7$  afin de dégager les principaux critères qui prévalent à l'obtention d'un type structural donné.

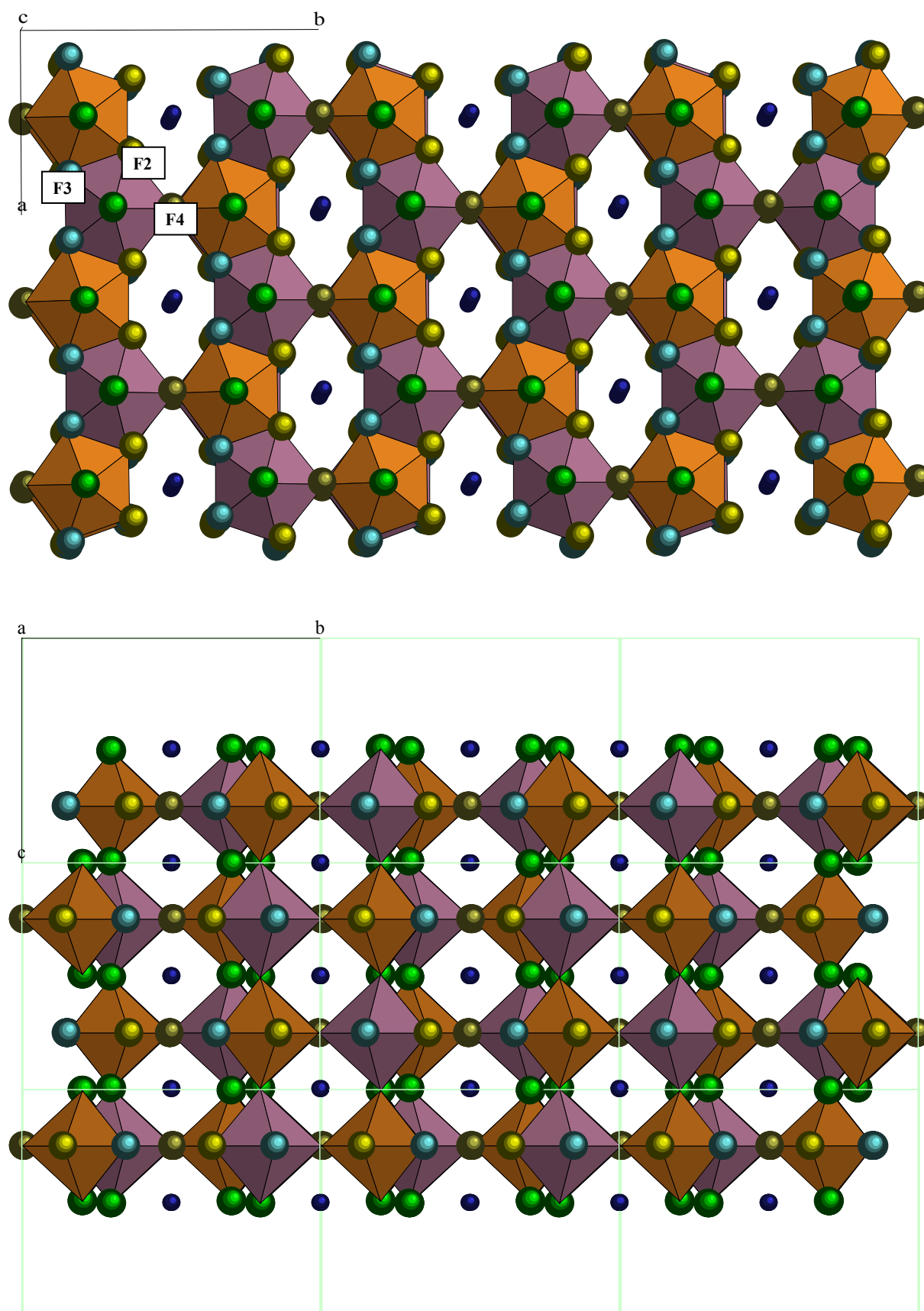


Figure I.10 : Projections de la structure  $\text{KMnZrF}_7$  suivant la direction  $[0 0 1]$  (a) et  $[1 0 0]$  (b).

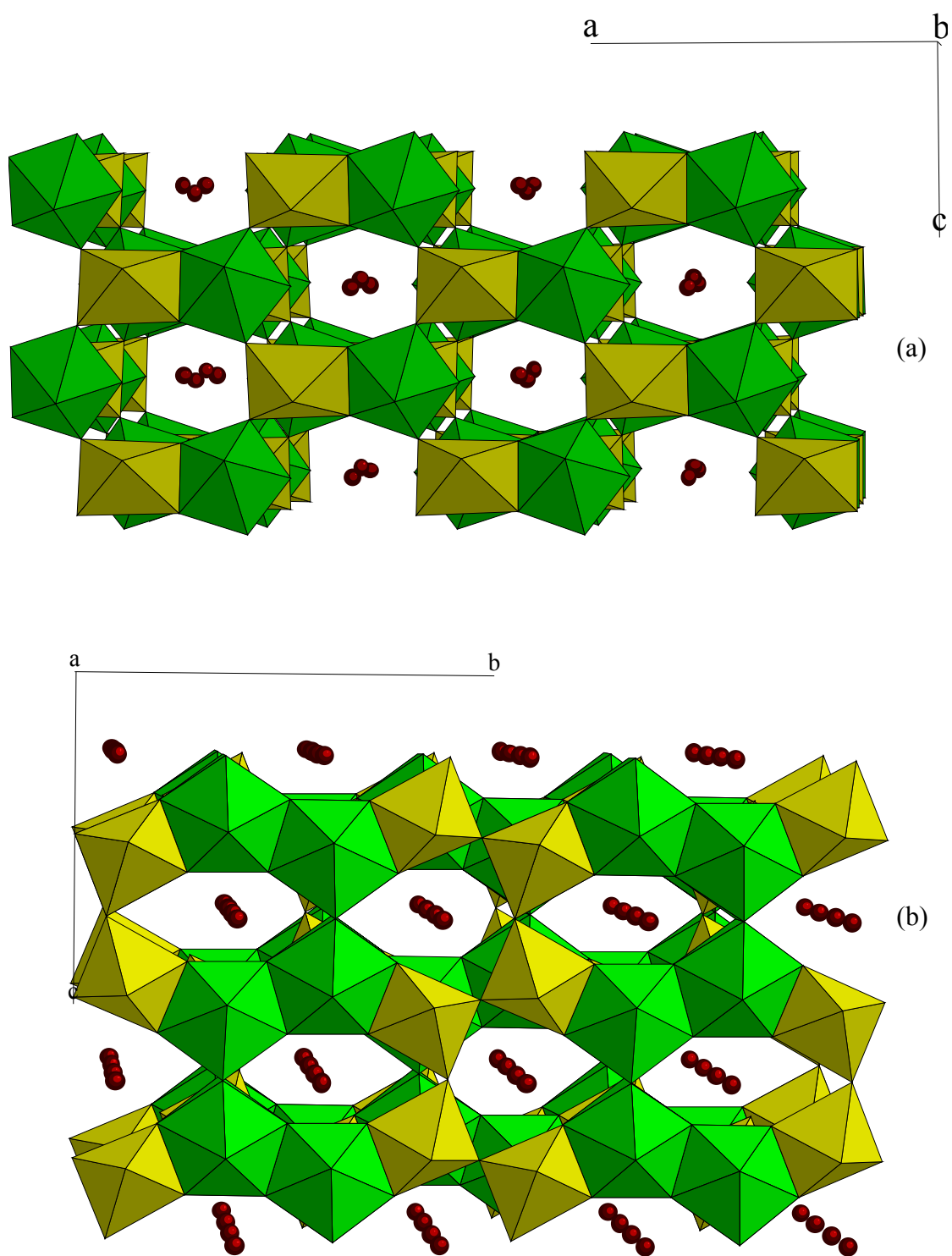


Figure I.11 : Structures de  $\text{KPdZrF}_7$  (a) et  $\text{KCuZrF}_7$  (b).



Tableau I.9 : Phases de type  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{ZrF}_7$ .

Composés	Mailles (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )	Z	Volume unité formulaire (Å <sup>3</sup> )	Coordonnées cationiques	Références
$\text{KMnZrF}_7$	a = 6,642(7) b = 8,150(1) c = 10,757(1)	582,29	4	145,6	$\text{Mn}^{[7]}, \text{Zr}^{[7]}$	ce travail
$\text{KCuZrF}_7$	a = 8,2963(7) b = 12,7646(1) c = 10,1156(1)	1071,23	8	133,9	$\text{Cu}^{[6]}, \text{Zr}^{[8]}$	[56]
$\text{KPdZrF}_7$	a = 11,323(5) b = 7,975(2) c = 6,398(1)	577,75	4	144,5	$\text{Pd}^{[6]}, \text{Zr}^{[7]}$	[57]
$\text{KSnZrF}_7$	a = 8,375(1) b = 5,9390(7) c = 12,458(1)	620,15	4	155,1	$\text{Sn}^{[5]}, \text{Zr}^{[8]}$	[59]
$\text{KVZrF}_7$	a = 11,098(6) b = 7,880(7) c = 6,480(7)	566,69	4	141,7	$\text{V}^{[6]}, \text{Zr}^{[7]}$	[58]

## Conclusion

La prospection dans le système ternaire  $\text{KF-MnF}_2\text{-ZrF}_4$  nous a permis de révéler l'existence d'un composé de stoechiométrie 1 : 1 : 1 formulé  $\text{KMnZrF}_7$ . L'étude structurale sur monocristal a montré que ce dernier cristallise dans un système orthorhombique avec le groupe d'espace  $\text{Cmcm}$  (n°63) et, de ce fait, il se marginalise des composés obtenus avec les fluorures d rubidium ( $\text{RbMnZrF}_7$ ) et de thallium ( $\text{TlMnZrF}_7$ ) qui tous deux cristallisent dans un système monoclinique avec le groupe d'espace  $\text{P2}_1/\text{m}$  (11).

La reprise du système  $\text{KF-ZrF}_4$  a permis de mettre en évidence une nouvelle variété de  $\text{KZrF}_5$  à basse température sous atmosphère de fluor.

**Références bibliographiques**

- [1] J.P. Laval, B. Frit & B. Gaudreau, *Rev. Chim. Miner.* (1979) **t16**, 509-519.
- [2] T. Grande, S. Aasland & S. Julsrud, *J. Non-Cryst. Solids* (1992) **140**, 73-76.
- [3] A.A. Babitsysyna, T.A. Emel'Yanova & A.P. Chernov, *Russian J. Inorg. Chem.* (1989) **34**, **12**, 1978-1801.
- [4] I.D. Ratnikova, Y.M. Korenev & A.V. Novoselva, *Russian J. Inorg. Chem.* (1980) **25**, **3**, 452-455.
- [5] C. Depierrefix, R.M. Awadallah, J.P. Laval & B. Frit, *Rev. Chim. Miner.* (1993) **t20**, 96-108.
- [6] M. Poulain & J. Lucas, *C. R. Acad. Sci. Paris, série C* (1970) **t271**, 822-824.
- [7] D. Reinen & F. Stephens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1978) **441**, 63-82.
- [8] H.A.J.E. Teller, *Proc. R. Soc.* (1937) **A161**, 220-225.
- [9] I.N. Belyaev & O.Y. Revina, *Zh. Neorg. Khim.* (1966) **11**, **6**, 1446; *Russ. J. Inorg. Chem.*, (1966), 774.
- [10] J.C. Cousseins, *Rev. Chim. Miner.* (1964) **1**, 573.
- [11] D. Babel & E. Herdtweck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1982) **487**, 75-84.
- [12] C.M.J. Van Uijen, E. Frikkee, H.W. de Wijn, *Phys. Rev.* (1979) **B19**, **1**, 509-520.
- [13] J. Hutton & J.R. Nelmes, *J. Phys. C* (1981) **14**, 1713-1736.
- [14] S. Asbrink & A. Waskowska, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* (1994) **31**, 747-755.
- [15] J. Kapusta, P. Daniel & A. Ratuszna, *Phys. Rev.*, série 3B (1999) **59**, 14235-14245.
- [16] A.V. Novoselova, Y.M. Korenev & Y.P. Simonav, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.* (1961) **139**, **4**, 893.
- [17] C.J. Barton, H. Insley, R.E. Metcalf, R.E. Thoma & W.R. Grimes, ORNL (1959) 2548.
- [18] V. Gaumet, M. El-Ghozzi & D. Avignant, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* (1997) **34**, 283-293.
- [19] A. Boulitif & D. Louer, *J Appl. Cryst.* (1991) **24**, 987-993.
- [20] Y.M. Korenev & R. Riyazur, Moscow University, *Chem. Bull.* (1968) **23**, 43.
- [21] J.H. Burns, R.D. Ellison & H.A. Levy, *Acta Crystallogr.* (1968) **B24**, 230-237.
- [22] M. El-Ghozzi, thèse doctorat, Université Clermont-Ferrand II (1992).
- [23] D. Koller & B.G. Mueller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (2000) **626**, 1426-1428.
- [24] H. Insley, T.N. McVay, R.E Thoma, R.W.G. White, ORNL 50.

- [25] A. Delaigue, J.C. Cousseins, *Rev. Chim. Miner.* (1972) **9**, 789.
- [26] L.B. Asprey, F.H. Kruse, R.A. Penneman, *Inorg. Chem.* (1967) **6**, 544.
- [27] ORNL (U.S.) 1972.
- [28] G. Brunton & D.R. Sears, *Acta Crystallogr.* (1969) **B25**, 2519-2527.
- [29] D. Avignant, J-C Cousseins, *Rev. Chim. Miner.* (1978) **15**, 360.
- [30] H. Insley, T.N. McVay, R.E. Thoma, R.W.G. White, ORNL (U.S.) 55.
- [31] T.K. Keenan, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* (1966) **2**, 211.
- [32] C. Keller, H. Schmutz, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* (1966) **2**, 355.
- [33] G. Brunton, *Acta Crystallogr.* (1971) **B27**, 2290.
- [34] R. A. Hermes, *J. Fluorine Chem.* (1996) **77(I)**, 13-14.
- [35] T.K. Keenan, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* (1967) **3**, 391.
- [36] D. Avignant, thèse doctorat, Université Clermont-Ferrand II (1978).
- [37] J. Jove, M. Pages, W. Freundlich, C. R. Acad. Sci., série C (1974) **278**, 873.
- [38] ORNL (U.S.) 76.
- [39] H. Insley, T.N. McVay, R.E. Thoma, R.W.G. White, ORNL (U.S.) 43.
- [40] R.A. Penneman, Rozenzweig, *Inorg. Chem.* (1969) **8**, 627.
- [41] Benz & al., *Inorg. Chem.* (1963) **2**, 799.
- [42] P.M. Almond, L. Deakin, A. Mar, T. E. Albrecht-Schmitt, *J. Solid State Chem.* (2001) **158**, 87-93.
- [43] "International Tables for Crystallography", Vol IV, Kynoch Press, Birmingham (1968).
- [44] W.H. Zachariasen, *J. Less Common Met.* (1978) **62**, 1.
- [45] I.D. Brown & D. altermatt, *Acta Crystallogr.* (1985) **B41**, 244.
- [46] N.E. Brese & M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr.* (1991) **B47**, 192-197.
- [47] R.D. Shannon & C.T. Prewitt, *Acta Crystallogr.* (1969) **B25**, 925-945.
- [48] J.P. Laval, B. Frit & J. Lucas, *J. Solid State Chem.* (1988) **72**, 181-192.
- [49] R. Coupe, D. Louer, J. Lucas & A.J. Leonard, *J. Am. Ceram. Soc.* (1983) **66** 553.
- [50] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.* (1976) **A32**, 751-767.
- [51] G. Ferey, R. De Pape, M. Poulain, D. Grandjean & A. Hardy, *Acta Crystallogr.* (1977) **B33**, 1409-1413.
- [52] J. Darriet, M. Ducau, M. Feist, A. Tressaud & P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* (1992) **98**, 379-385.
- [53] J.C. Champarnaud-Mesjard & B. Frit, *Acta Crystallogr.* (1977) **B33**, 3722-3726.

- [54] Y. Le Fur, S. Aleonard, M.F. Gorius & M.T. Roux, *J. Solid State Chem.* (1980) **35**, 29-33.
- [55] M. El-Ghozzi, D. Avignant, M. Guillot, *J. Solid State Chem.* (1994) **108**, 51-58.
- [56] M. Kraus, B.G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (2000) **626**, 1929-1933.
- [57] M. Müller, B.G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1995) **621**, 1047-1052.
- [58] R. Schmidt, M. Kraus, B.G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (2001) **627**, 2344-2350.
- [59] I.A. Tkachenko, A.V. Gerasimenko, E.B. Merkulov, V.Y. Kavun, N.F. Uvarov, V.I. Sergienko, *Zh. Neorg. Khim.* (2004) **49**, 1322-1330.

## Introduction

Des travaux relativement récents effectués au laboratoire sur le système KF-TbF<sub>4</sub> [1, 2, 3] ont permis d'appréhender l'un des mécanismes d'apparition de valences mixtes III/IV du terbium au sein de fluoroterbates. Ces travaux ont débouché sur la mise en évidence et la caractérisation structurale des composés KTb<sub>3</sub>F<sub>12</sub> [4] et K<sub>2</sub>Tb<sub>4</sub>F<sub>17</sub> [2] que l'on peut écrire plus explicitement sous la forme KTb<sup>III</sup>Tb<sup>IV</sup><sub>2</sub>F<sub>12</sub> et K<sub>2</sub>Tb<sup>III</sup>Tb<sup>IV</sup><sub>3</sub>F<sub>17</sub> respectivement. L'étude structurale de ces composés a révélé un ordre à longue distance rigoureux entre les ions Tb<sup>3+</sup> et Tb<sup>4+</sup>. Dans le cadre de cette thématique sur la cristallographie des fluoroterbates une étude prospective du système RbF-AlF<sub>3</sub>-TbF<sub>4</sub> a permis de synthétiser les composés Rb<sub>2</sub>AlTb<sub>3</sub>F<sub>16</sub> et RbAl<sub>2</sub>Tb<sub>4</sub>F<sub>22</sub> dont la caractérisation structurale par diffraction X sur monocristal [5, 6] a aussi révélé l'existence du terbium aux degrés d'oxydation + 3 et + 4 correspondant aux formulations Rb<sub>2</sub>AlTb<sup>III</sup>Tb<sup>IV</sup><sub>3</sub>F<sub>16</sub> et RbAl<sub>2</sub>Tb<sup>III</sup>Tb<sup>IV</sup><sub>4</sub>F<sub>22</sub> respectivement. Dans ces deux composés, à l'inverse des précédents, une distribution statistique des ions Tb<sup>3+</sup> et Tb<sup>4+</sup> sur un site cristallographique unique est observée [7].

Tous ces composés ont été préparés sous atmosphère de fluor pur et l'apparition de la valence mixte III/IV du terbium est liée à la décomposition thermique du tétrafluorure TbF<sub>4</sub> excédentaire selon la réaction :  $\text{TbF}_4 \rightarrow \text{TbF}_3 + \text{F}^\bullet$  qui se produit dans un certain domaine de température dépendant essentiellement de la nature du contre-cation alcalin. Ces résultats corroborent pleinement l'étude récente réalisée par N.S. Chilingarov et ses collaborateurs [8] sur la décomposition thermique du tétrafluorure de terbium et expliquent que l'apparition de la valence mixte III/IV du terbium ne se produit que lorsqu'il y a un excès de tétrafluorure dans le système de départ. Nous pouvons remarquer à cette occasion que lorsque le système de départ est un système à n composantes le système final auquel appartient le composé à valence mixte est un système à (n + 1) composantes. A titre d'exemple nous pouvons rappeler que le composé KTb<sub>3</sub>F<sub>12</sub> qui appartient au système ternaire KF-TbF<sub>3</sub>-TbF<sub>4</sub> se synthétise à partir de la stœchiométrie 1 KF + 3 TbF<sub>4</sub> dans le système binaire KF-TbF<sub>4</sub> où le composé le plus riche en tétrafluorure, KTbF<sub>5</sub>, correspond à la stœchiométrie 1 KF + 1 TbF<sub>4</sub>.

A la lumière de ces résultats nous avons repris, dans le cadre de l'étude comparative des cristallographies du terbium tétravalent et des éléments Zr, Hf, Ce, U et Th tétravalents, l'investigation des composés LiM<sub>4</sub>F<sub>17</sub> (M = Ce, U, Th) signalés à plusieurs reprises dans la littérature [9, 10, 11] sans qu'aucune caractérisation structurale n'ait pu confirmer cette stœchiométrie 1 LiF + 4 MF<sub>4</sub> riche en tétrafluorure. Seule une tentative isolée de

caractérisation structurale par diffraction X sur monocristal effectuée par A. Cousson et ses collaborateurs sur le représentant thorié de cette série [12] a été reportée et fait l'objet d'un examen approfondi de notre part dans le paragraphe suivant relatif au rappel des travaux antérieurs.

## **I- Travaux antérieurs :**

Des monocristaux d'un composé supposé être le fluorure de formule  $\text{LiTh}_4\text{F}_{17}$  ont été obtenus par synthèse en flux de chlorures [12] en utilisant comme bain la composition eutectique du système  $\text{LiCl-ZnCl}_2$  [13].

L'étude approfondie de ce composé par diffraction X sur monocristal a conduit à la formule chimique  $\text{Th}_6\text{F}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$  [12] et la structure a été décrite dans le système quadratique avec une maille de paramètres  $a = 9,194 \text{ \AA}$  et  $c = 11,553 \text{ \AA}$  ( $V = 976,57 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ) et le groupe spatial  $I4/m$  (n° 87).

Dans cette structure les atomes de Th se répartissent en 2 sites cristallographiquement indépendants. Les polyèdres de coordination du Th(1) qui se présentent sous forme d'antiprismes d'Archimède forment par mise en commun de sommets et d'arêtes des couches qui se développent perpendiculairement à la direction cristallographique  $[0\ 0\ 1]$  (Figure II.1). Ceux du Th(2) arborent une coordinence 9 sous forme d'antiprismes d'Archimède monocapés. Ils forment des dimères par mise en commun du sommet oxygéné (Figure II.2). Ces polyèdres se greffent de part et d'autre des couches formées par les polyèdres Th(1) et renforcent la cohésion entre les couches pour former l'édifice tridimensionnel.

Pour arriver à ce résultat les auteurs ont dénombré 12 atomes de thorium, 48 positions anioniques fluorées et un site de multiplicité 2 (le site 2a du groupe d'espace  $I4/m$ ) occupé par une "entité neutre" identifiée comme une molécule d'eau mais pouvant être le cas échéant une molécule de HF. Un simple calcul de valence électrostatique montre que la charge formelle sur le site 2a est voisine de l'unité ( $v = 1,004$ ). Dès lors l'hypothèse d'une entité neutre retenue pour l'équilibre électrique des charges semble discutable et il paraît plus vraisemblable que le site 2a soit occupé par un ion fluorure  $\text{F}^-$  ou par un ion hydroxyle  $\text{OH}^-$  compte tenu de l'historique de l'échantillon. En effet les monocristaux ont été récupérés par un lavage abondant du flux de chlorures à l'eau chaude, ce qui aurait pu permettre la substitution d'ions fluorure par des ions hydroxyle.

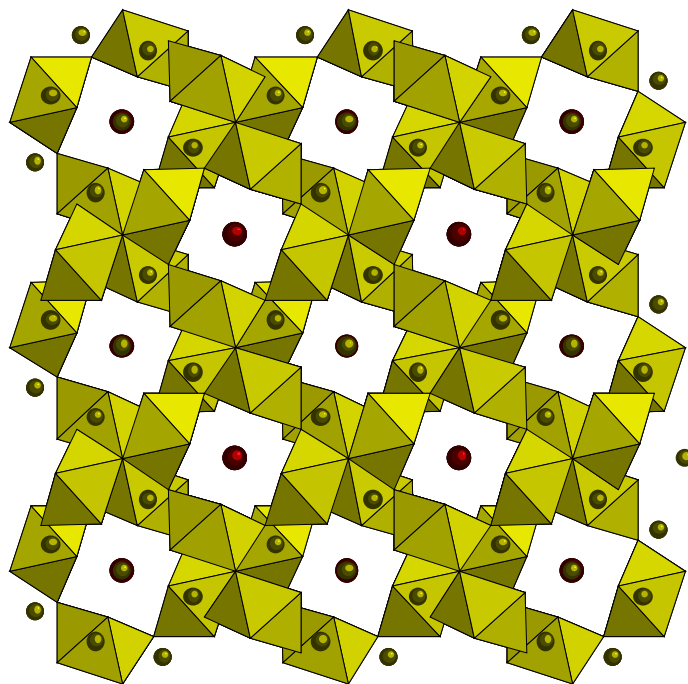


Figure II.1 : Projection partielle de la structure de  $\text{Th}_6\text{F}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$  suivant la direction  $[001]$ .

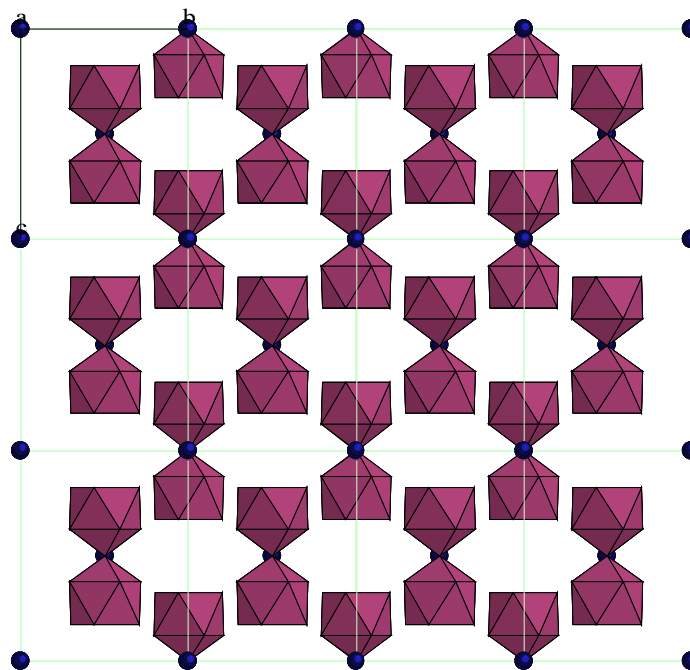


Figure II.2 : Enchaînement des antiprismes monocapés par l'oxygène.

Cette nouvelle hypothèse repose, bien sur, le problème de la neutralité électrique de la structure qui pourrait alors s'établir à partir de la présence d'ions lithium dans les canaux



(porosités ouvertes) observés suivant les directions cristallographiques  $[110]$  et  $[\bar{1}10]$ . Mais cette hypothèse a été écartée par les auteurs qui pratiquèrent une analyse par spectroscopie gamma sur le monocristal étudié pour détecter la présence de lithium, ne fût-ce qu'en très faible quantité (moins d'un atome de lithium pour cent anions fluorure). Nous retiendrons également que ces auteurs mentionnent néanmoins que si les ions lithium sont absents de la structure, ils ont été nécessaires pour obtenir le tétrafluorure hydraté.

Nous concluons l'examen critique de ce type structural en remarquant que deux atomes de lithium en présence de 12 atomes de thorium et de 50 anions fluorure suffiraient à obtenir l'équilibre électrique des charges et conduiraient à un composé de formule  $\text{LiTh}_6\text{F}_{25}$ . Ajoutons à cela que si ces atomes de lithium sont délocalisés sur une position de multiplicité élevée compte tenu de leur présence dans des tunnels ils s'avèreraient quasiment indécélables par DRX, dans une carte de densité électronique, en présence d'atomes aussi lourds que le thorium.

Ces remarques nous ont incités à poursuivre l'étude des phases " $\text{LiM}_4\text{F}_{17}$ " signalées pour  $M = \text{Ce}, \text{U}, \text{Th}, \text{Np}$  et  $\text{Pu}$  mais absentes pour  $M = \text{Zr}, \text{Hf}$  et  $\text{Tb}$ .

Pour ce faire nous reviendrons également sur la structure  $\text{UF}_4$  présentée comme l'archétype structural auquel appartiennent les tétrafluorures  $\text{MF}_4$  ( $M = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Tb}, \text{Th}, \text{Pa}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}$  et  $\text{Cm}$ ) [14]. Ces tétrafluorures ont été décrits dans le système monoclinique, groupe d'espace  $\text{C2/c}$ ,  $Z = 12$  [15] et leur structure ont été confirmées à partir des données de la diffraction X sur monocristal dans le cas de l'hafnium et du thorium. Seul le tétrafluorure d'uranium  $\text{UF}_4$  a fait l'objet d'une étude structurale approfondie à partir des données de la diffraction neutronique [16].

Dans cette structure il existe deux atomes d'uranium cristallographiquement indépendants qui adoptent la coordinence 8 sous forme d'antiprismes d'Archimède.

Les polyèdres  $\text{U}(2)$ , par mise en commun de sommets, forment des couches qui se développent parallèlement au plan  $xOz$ . Ces couches sont reliées entre elles par mise en commun de sommets ce qui engendre une architecture tridimensionnelle stable.

Les polyèdres  $\text{U}(1)$ , isolés entre eux, s'intercalent entre les couches précédentes sur lesquelles ils se greffent et contribuent ainsi à renforcer la cohésion de l'édifice précédent par mise en commun de sommets avec les polyèdres  $\text{U}(2)$ . Cet enchaînement polyédrique, qui s'apparente à une variété haute pression dans la mesure où il ne fait intervenir que des polyèdres liés par mise en commun de sommets, laisse apparaître des porosités ouvertes parallèlement à la direction cristallographique  $[010]$  (Figure II.3).

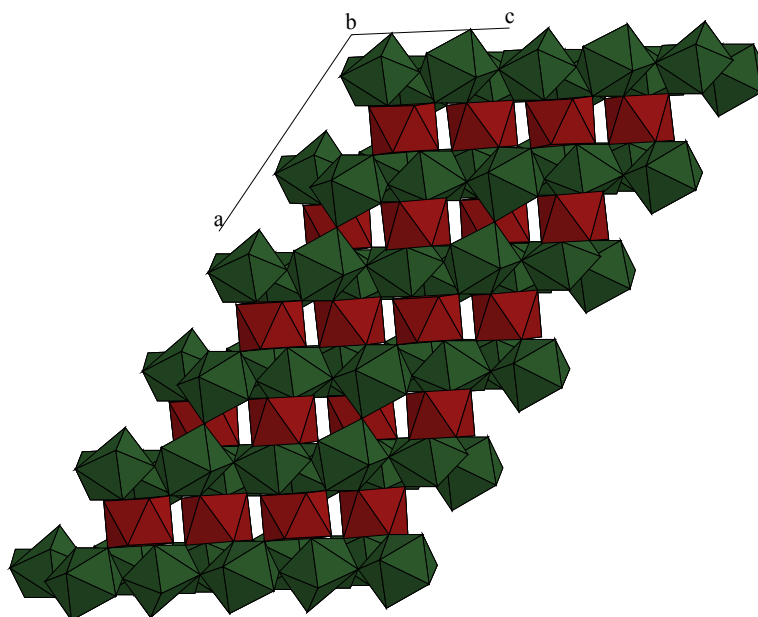


Figure II.3 : Projection de la structure cristalline de  $\text{UF}_4$  suivant  $[0\ 1\ 0]$ .

Malgré leur isotypie [15], les tétrafluorures de zirconium, d'uranium et de thorium présentent des comportements cristallographiques parfois différents. Ceci paraît logique en termes de rayons ioniques et de coordinences habituelles pour  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{U}^{4+}$  et  $\text{Th}^{4+}$  mais certaines incohérences ont été mises en évidence expérimentalement. Ainsi l'étude du système  $\text{ZrF}_4$ - $\text{ThF}_4$  a révélé la présence de deux composés définis de formule  $\text{ZrThF}_8$  [17] et  $\text{ZrTh}_2\text{F}_{12}$  [18] alors que l'on aurait pu s'attendre à une miscibilité totale entre ces deux tétrafluorures. Les mêmes auteurs concluent à l'existence d'une miscibilité totale entre  $\text{ZrF}_4$  et  $\text{UF}_4$  conduisant à une solution solide continue  $\text{Zr}_{1-x}\text{U}_x\text{F}_4$  [17]. Des travaux plus anciens font aussi état d'une solution solide continue entre  $\text{UF}_4$  et  $\text{ThF}_4$  [19].

Enfin dans cette série de tétrafluorures isotopes du tétrafluorure d'uranium  $\text{UF}_4$ , le tétrafluorure de zirconium est le seul pour lequel une variété polymorphique de symétrie quadratique a été mise en évidence [20], en sus d'une forme hydratée [21].

Afin de vérifier l'existence des composés  $\text{LiM}_4\text{F}_{17}$  une étude structurale approfondie a été effectuée sur l'un des représentants de cette famille. Notre choix s'est porté sur le cérium car c'est l'élément tétravalent le plus léger de cette famille de phases et à ce titre il représente, de par sa densité électronique, le cas le plus favorable pour localiser les ions fluorure, voire les ions lithium à partir des données de la diffraction X.

## **II- Etude structurale du composé $\text{Li}_{5.5}\text{Ce}_{12}\text{F}_{50}$**

### **II-1 Synthèse**

Compte tenu d'une étude précédente réalisée dans le système  $\text{LiF-UF}_4$  qui a montré qu'une partie du tétrafluorure d'uranium avait été réduite à l'état de trifluorure en présence de  $\text{LiF}$ , la synthèse des échantillons pulvérulents a été réalisée à partir du mélange stœchiométrique des fluorures  $1 \text{ LiF} + 1 \text{ CeF}_3 + 4 \text{ CeF}_4$  en tubes de platine scellés sous atmosphère d'argon. Ceux-ci ont tout d'abord été chauffés à  $300^\circ\text{C}$  pendant 24 h puis portés à la température finale de réaction,  $550^\circ\text{C}$ , maintenue pendant 72 h. Le refroidissement a été effectué par simple coupure de l'alimentation du four. Le composé obtenu pour cette stœchiométrie, de couleur marron clair, présente un diffractogramme X très proche de celui de la fiche JCPDS n° 28-0559 ( $\text{LiCe}_4\text{F}_{17}$ ).

### **II-2 Détermination de la structure**

#### **II-2-1 Enregistrement des intensités diffractées**

Deux séries d'intensités diffractées ont été enregistrées à la température ambiante à l'aide d'un diffractomètre STOE IPS II équipé d'un détecteur "image plate" à partir de deux monocristaux différents de couleur orange. Les deux séries de données étaient similaires et celle qui possédait le meilleur facteur de fiabilité interne ( $R_{\text{int}}$ ) a été utilisée pour la résolution et l'affinement de la structure.

#### **II-2-2 Résolution de la structure à partir des données de la diffraction X sur monocristal**

L'examen du réseau réciproque obtenu à partir de la diffraction X sur les deux monocristaux a conduit à un réseau quadratique de paramètres  $a = 8,855(2) \text{ \AA}$  et  $c = 22,968(5) \text{ \AA}$ . L'analyse des données de la diffraction X suggère une structure centrosymétrique avec une probabilité de 91 %, un groupe de Laue  $4/m$  avec  $R_{\text{int}} = 0,061$  et un réseau primitif. L'analyse automatique des données, en particulier des conditions d'extinction à l'aide du module

"Autostart" du programme WinGX [22] ne permet pas d'aboutir à la détermination du groupe d'espace. Dès lors, une première tentative de résolution de la structure a été effectuée dans le groupe spatial  $P4_2/n$ . Les positions atomiques de départ des atomes de cérium ont été tirées d'une interprétation automatique des données par les méthodes directes à l'aide du programme SIR 92 [23]. Les positions anioniques puis celles des atomes de lithium ont été déduites de l'examen des cartes de Fourier-différence et la structure a été affinée à l'aide du programme SHELXL 97 [24].

### II-2-3 Affinement préliminaire de la structure

La solution obtenue dans le groupe d'espace  $P4_2/n$  semblait être correcte ( $R = 0,197$ ) mais l'affinement ne convergea pas au delà de la valeur  $R = 0,159$  et les atomes de lithium n'étaient pas localisés à ce stade. La composition obtenue à l'issue de cet affinement correspondait à la formule  $CeF_4$ . Tous les atomes de cérium étaient en coordinence 8, dans des environnements ayant la configuration d'antiprismes d'Archimède.

D'autres tentatives de résolution de la structure dans la symétrie quadratique furent conduites dans le groupe  $P\bar{4}$ , mais aucune amélioration significative ne fut obtenue ( $R_F = 0,154$ ). Aucun atome de lithium n'a pu être localisé au cours de ces tentatives et la composition obtenue correspondait à la formulation  $CeF_{4,167}$ . Tous les atomes de cérium se situaient dans des environnements fluorés désordonnés de coordinence 9.

Une solution fut trouvée dans le groupe spatial  $P4_1$  et l'affinement convergea vers les valeurs  $R_F = 0,083$ ,  $R_{wF} = 0,155$  et  $s = 1,49$ . La solution paraissait acceptable avec une composition  $Li_2Ce_6F_{25}$  résultant de l'affinement. Dans cette hypothèse deux tiers des atomes de Ce se trouvaient en coordinence 8 et un tiers en coordinence 9. Mais du fait de la présence de quelques réflexions systématiquement absentes dans cette symétrie mais observées et de la présence de nombreuses réflexions équivalentes incohérentes une nouvelle tentative de résolution fut effectuée dans la symétrie monoclinique où  $R_{int} = 0,053$ . Après transformation des données de la diffraction X en un réseau monoclinique avec l'axe binaire suivant b au lieu de c correspondant à la mesure, le groupe  $P2_1/c$  fut proposé par le module "Autostart" du programme WinGX [22]. Mais la solution obtenue dans ce groupe  $P2_1/c$  n'était pas acceptable.

Finalement la structure de ce composé fut décrite et affinée dans le groupe non centrosymétrique  $P2_1$  avec un facteur de reliabilité R qui convergea jusqu'à la valeur  $R = 0,050$ . La composition finale correspondait à la formule  $Li_{5,5}Ce_{12}F_{50}$  ce qui suggérait la

présence d'une valence mixte  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ . Dans le but de vérifier cette symétrie monoclinique un diffractogramme X fut enregistré à l'ESRF à Grenoble.

#### II-2-4 Analyse des données

Les différents diffractogrammes X enregistrés au laboratoire ne permirent pas d'observer cette faible distorsion monoclinique du réseau pseudo quadratique. Par contre le diagramme de poudre enregistré sur le synchrotron montre de nombreux éclatements des pics de diffraction traduisant un abaissement de la symétrie supposée quadratique initialement.

La Figure II.4 montre l'affinement Rietveld du diffractogramme de poudre enregistré sur le synchrotron. L'affinement a été effectué à l'aide du programme FullProf [25] à partir des positions atomiques déterminées et affinées à partir des données de la diffraction X sur monocristal. Les paramètres de la maille monoclinique sont donnés dans le Tableau II.1. L'affinement a été conduit en introduisant deux phases minoritaires correspondant au trifluorure et au tétrafluorure de cérium présents en tant qu'impuretés dans l'échantillon à hauteur de 13(1) et 4(1) % respectivement. Dans les derniers cycles d'affinement 61 paramètres variables furent libérés.

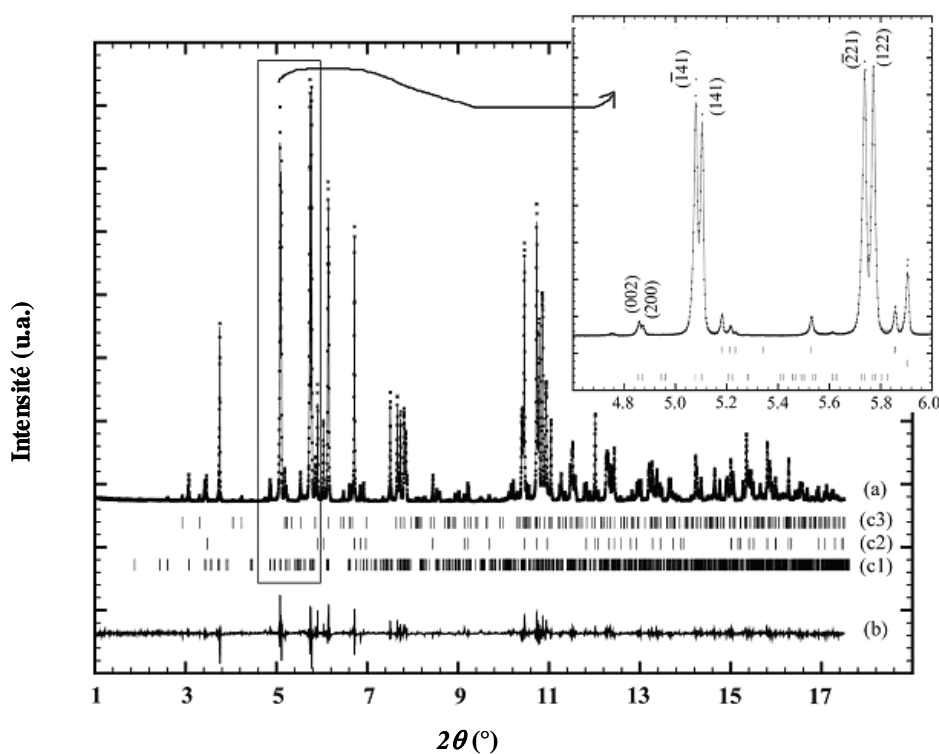


Figure II.4 : Tracé Rietveld pour le composé  $\text{Li}_{5.5}\text{Ce}_{12}\text{F}_{50}$ .

**Tableau II.1 : Caractéristiques cristallographiques et détails des conditions d'enregistrement et de traitement des données.**

<b>Formule</b>	<b>Li<sub>5,5</sub>Ce<sub>12</sub>F<sub>50</sub></b>
Masse molaire	2669,51 g.mol <sup>-1</sup>
Température	293(2) K
Radiation	0,71073 Å (Mo K <sub>α</sub> )
Groupe d'espace	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , <i>β</i> (à partir du monocristal)	8,855(1) Å, 22,968(5) Å, 8,855(1)Å, 90(-)°
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , <i>β</i> (à partir de l'affinement des données du synchrotron)	8,82391(7) Å, 22,9188(2) Å, 8,85384(7) Å, 90,6093(2)°
<i>V</i>	1790,44(3) Å <sup>3</sup>
<i>Z</i>	2
<i>μ</i>	15,2 mm <sup>-1</sup>
Dimensions du cristal	0,103 x 0,095 x 0,060 mm <sup>3</sup>
Correction d'absorption	numérique à partir du faciès et de la taille du cristal
Facteur de transmission (max/min)	0,853/0,561
Densité calculée	4,85 g.cm <sup>-3</sup>
Diffractomètre	Stoe IPDS II
Distance du détecteur	100 mm
Temps d'exposition	3 min
Intervalle (°), pas	0 – 180 ; 1,0
Intervalle (2θ)	2,29 – 59,53
Domaine en <i>hkl</i>	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12; -28 ≤ <i>k</i> ≤ 31; -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12
Nombre de réflexions mesurées	15 972
Nombre de réflexions uniques	8 776
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,053
Nombre de réflexions avec <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	6312 ( <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0,039)
Données/Paramètres/Rejets/Contraintes	8776 / 328 / 4 / 2
Détermination de la structure	<i>SIR-92</i>
Affinement de la structure	<i>SHELXL97</i> et <i>FULLPROF</i>
<i>s</i>	1,11
<i>R</i> <sub>F</sub> (toutes les réflexions / observées)	0,075 / 0,050
<i>R</i> <sub>wF</sub> (toutes les réflexions / observées)	0,142 / 0,130
Coefficient d'extinction secondaire	0,00049(3)
Densité résiduelle dans la carte de Fourier-différence finale	-3,43; 2,63 eÅ <sup>-3</sup>

Les coordonnées atomiques des 12 atomes de cérium et des 50 atomes de fluor furent affinées séparément pour chacun d'entre eux puis bloquées. Les profils de diffraction furent modélisés en utilisant une fonction de résolution instrumentale affinée à partir d'un échantillon d'hexaborure de lanthane LaB<sub>6</sub> enregistré dans les mêmes conditions. L'analyse microstructurale réalisée à partir des profils de pics affinés révèle des cristallites relativement

isotropes et de grande taille (environ 0,3 mm de diamètre pour les trois phases présentes) et une faible contrainte de réseau (environ 0,03 % pour les trois phases).

### II-2-5 Affinement définitif de la structure

Les paramètres structuraux de la phase  $\text{Li}_{5,5}\text{Ce}_{12}\text{F}_{50}$  ont été affinés dans la symétrie monoclinique avec le groupe d'espace  $\text{P2}_1$  précédemment testé. Les détails concernant l'enregistrement des données et le traitement de celles-ci sont mentionnés dans le Tableau II.1. Dans cette structure douze atomes de cérium cristallographiquement indépendants ont été localisés et les cinquante positions des atomes de fluor cristallographiquement indépendants ont été révélées facilement par les synthèses de Fourier-différence successives.

Toutes ces coordonnées atomiques ont été ensuite affinées par moindres carrés à partir des  $F^2$  avec des paramètres de déplacement atomique anisotrope pour les atomes de cérium. Dès lors, un examen attentif des cartes de Fourier-différence permet la localisation des atomes de lithium, dans les porosités de la structure délimitées par l'enchaînement tridimensionnel des polyèdres de cérium. Six positions de lithium cristallographiquement indépendantes furent localisées. Dans les cycles d'affinement finaux les paramètres de déplacement atomique isotrope de deux atomes de fluor F(9) et F(16) furent contraints à la valeur  $B_{\text{iso}} = 0,002 \text{ \AA}^2$  du fait d'une valeur affinée irréaliste quasiment nulle. En ce qui concerne les positions de lithium elles furent scindées en deux groupes sur la base de leur rôle dans la structure. Ainsi les atomes Li(1) et Li(2) ont été affectés du même paramètre de déplacement atomique tout comme les atomes Li(3), Li(4), Li(5) et Li(6), mais ceci de manière indépendante ( $B_{\text{Li}(1)} = B_{\text{Li}(2)} \neq B_{\text{Li}(3)} = B_{\text{Li}(4)} = B_{\text{Li}(5)} = B_{\text{Li}(6)}$ ). D'autre part les taux d'occupation de toutes les positions atomiques de la structure ont été testés. Seul le taux d'occupation du Li(4) dévia substantiellement de l'unité pour atteindre la valeur  $\tau = 0,5$  à laquelle il fut fixé durant le dernier cycle d'affinement. Celui-ci conduisit à la formule  $\text{Li}_{5,5}\text{Ce}_{12}\text{F}_{50}$  ( $Z = 2$ ) définitivement adoptée pour ce composé. Les coordonnées atomiques des soixante huit positions atomiques sont données dans le Tableau II.2. Les paramètres de déplacement atomique anisotrope des atomes de cérium sont mentionnés dans le Tableau II.3. Les principales distances interatomiques sont rassemblées dans le Tableau II.4.

Tableau II.2 : Coordonnées atomiques et facteurs de déplacement thermique isotrope de  $\text{Li}_{5,5}\text{Ce}_{12}\text{F}_{50}$ 

Atomes	Site	x	y	z	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$	$\tau$
Ce81	2(a)	0,0018(2)	0,2072(1)	0,5078(1)	0,0129(5)	1(-)
Ce82	2(a)	0,50079(9)	0,2340(1)	-0,00173(8)	0,0026(4)	1(-)
Ce83	2(a)	0,5082(1)	-0,0423(1)	0,9982(2)	0,0147(5)	1(-)
Ce84	2(a)	0,99824(9)	-0,0183(1)	0,49948(9)	0,0055(5)	1(-)
Ce85	2(a)	0,3787(2)	0,0964(1)	0,3313(2)	0,0107(4)	1(-)
Ce86	2(a)	0,8324(2)	0,09836(7)	0,1182(2)	0,0052(3)	1(-)
Ce87	2(a)	0,6688(3)	0,34585(9)	0,3776(2)	0,0108(4)	1(-)
Ce88	2(a)	-0,1188(2)	0,34813(8)	0,8319(2)	0,0055(3)	1(-)
Ce91	2(a)	0,6170(2)	0,0948(1)	0,6908(3)	0,0126(3)	1(-)
Ce92	2(a)	0,2007(2)	0,09457(8)	0,8731(2)	0,0087(3)	1(-)
Ce93	2(a)	0,3095(3)	0,34434(9)	0,6181(2)	0,0125(4)	1(-)
Ce94	2(a)	0,1274(2)	0,34429(8)	0,1995(2)	0,0085(3)	1(-)
F01	2(a)	0,510(2)	0,2908(8)	0,528(2)	0,025(3)	1(-)
F02	2(a)	0,005(2)	0,293(1)	0,013(2)	0,030(5)	1(-)
F03	2(a)	0,531(2)	0,0412(8)	0,487(2)	0,026(3)	1(-)
F04	2(a)	0,794(2)	0,264(1)	0,438(2)	0,036(5)	1(-)
F05	2(a)	0,017(2)	0,042(1)	0,995(2)	0,040(6)	1(-)
F06	2(a)	-0,002(1)	0,4017(9)	0,011(1)	0,007(2)	1(-)
F07	2(a)	-0,277(2)	0,2813(7)	0,915(2)	0,010(3)	1(-)
F08	2(a)	0,792(2)	0,0447(7)	0,584(1)	0,004(3)	1(-)
F09	2(a)	0,010(1)	0,1523(8)	0,0010(9)	0,002(-)	1(-)
F10	2(a)	0,582(2)	0,2893(7)	0,211(2)	0,009(3)	1(-)
F11	2(a)	0,213(2)	0,0397(7)	0,415(2)	0,007(3)	1(-)
F12	2(a)	0,418(2)	0,2949(7)	0,795(1)	0,005(3)	1(-)
F13	2(a)	0,910(2)	0,0299(7)	0,275(2)	0,011(3)	1(-)
F14	2(a)	0,505(1)	0,4016(8)	0,511(1)	0,007(3)	1(-)
F15	2(a)	0,730(2)	0,0093(7)	0,062(2)	0,013(3)	1(-)
F16	2(a)	0,5088(9)	0,1527(8)	0,4946(9)	0,002(-)	1(-)
F17	2(a)	0,284(2)	0,0037(8)	0,920(2)	0,021(4)	1(-)
F18	2(a)	0,291(1)	0,1836(6)	0,916(1)	0,006(3)	1(-)
F19	2(a)	0,439(2)	0,0100(9)	0,211(2)	0,027(4)	1(-)
F20	2(a)	0,602(2)	0,4025(7)	0,183(1)	0,010(3)	1(-)
F21	2(a)	0,583(2)	0,0019(9)	0,772(2)	0,027(4)	1(-)
F22	2(a)	0,626(1)	0,0971(7)	0,250(1)	0,018(2)	1(-)
F23	2(a)	-0,249(2)	0,3480(7)	0,625(2)	0,021(3)	1(-)
F24	2(a)	0,087(2)	0,4348(7)	0,285(2)	0,015(3)	1(-)
F25	2(a)	0,938(2)	0,2622(8)	0,720(2)	0,023(4)	1(-)
F26	2(a)	0,565(2)	0,1894(7)	-0,228(2)	0,021(3)	1(-)
F27	2(a)	0,086(2)	0,2560(8)	0,295(2)	0,026(4)	1(-)
F28	2(a)	0,240(1)	0,0911(8)	0,128(1)	0,015(2)	1(-)
F29	2(a)	0,428(2)	0,1775(7)	0,197(2)	0,016(3)	1(-)
F30	2(a)	0,783(2)	0,0945(9)	0,865(1)	0,021(3)	1(-)
F31	2(a)	0,133(2)	0,347(1)	0,783(2)	0,026(3)	1(-)
F32	2(a)	0,875(2)	0,3433(9)	0,239(1)	0,020(3)	1(-)
F33	2(a)	-0,067(2)	0,4312(9)	0,716(2)	0,024(4)	1(-)
F34	2(a)	0,351(1)	0,0948(6)	0,673(1)	0,016(2)	1(-)
F35	2(a)	0,608(1)	-0,0933(6)	0,189(1)	0,004(2)	1(-)
F36	2(a)	0,329(2)	0,3460(7)	0,351(1)	0,022(2)	1(-)



F37	2(a)	0,806(2)	0,1527(9)	0,567(2)	0,026(4)	1(-)
F38	2(a)	0,278(2)	0,2790(7)	0,088(2)	0,008(3)	1(-)
F39	2(a)	0,090(1)	0,0277(6)	0,723(1)	0,004(2)	1(-)
F40	2(a)	0,232(2)	0,4392(8)	0,563(2)	0,024(4)	1(-)
F41	2(a)	0,799(2)	0,4263(8)	0,425(2)	0,022(3)	1(-)
F42	2(a)	0,225(2)	0,2530(1)	0,591(2)	0,040(5)	1(-)
F43	2(a)	0,707(2)	0,1808(7)	0,067(2)	0,009(3)	1(-)
F44	2(a)	-0,3130(1)	0,4059(6)	0,897(1)	0,004(2)	1(-)
F45	2(a)	0,309(2)	0,4032(8)	0,099(2)	0,012(3)	1(-)
F46	2(a)	0,189(2)	0,1478(7)	0,435(2)	0,011(3)	1(-)
F47	2(a)	0,064(2)	0,1496(7)	0,696(1)	0,006(3)	1(-)
F48	2(a)	0,931(2)	0,1519(8)	0,308(2)	0,010(3)	1(-)
F49	2(a)	0,475(2)	0,0968(8)	0,920(2)	0,032(3)	1(-)
F50	2(a)	0,082(2)	0,3463(8)	0,475(2)	0,035(3)	1(-)
Li1	2(a)	0,010(7)	0,5948(7)	0,502(8)	0,072(8)	1(-)
Li2	2(a)	0,524(4)	0,3530(1)	0,879(6)	= $U_{Li1}$	1(-)
Li3	2(a)	0,07(1)	0,221(4)	-0,083(9)	= $U_{Li3}$	1(-)
Li4	2(a)	0,53(2)	0,228(8)	0,37(2)	= $U_{Li3}$	½(-)
Li5	2(a)	0,54(1)	0,968(4)	0,391(9)	= $U_{Li3}$	1(-)
Li6	2(a)	0,085(9)	0,470(4)	0,053(9)	= $U_{Li3}$	1(-)

**Tableau II.3 : Paramètres de déplacement thermique anisotrope ( $\text{pm}^2$ ) pour les atomes de cérium dans  $\text{Li}_{5,5}\text{Ce}_{12}\text{F}_{50}$ .**

Atomes	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ce81	151(7)	116(8)	120(7)	2(4)	-20(5)	23(3)
Ce82	16(7)	45(8)	18(6)	3(2)	-5(5)	7(2)
Ce83	139(7)	140(8)	163(8)	-22(3)	3(6)	-2(4)
Ce84	46(7)	71(8)	47(7)	1(3)	-12(5)	-3(3)
Ce85	100(5)	126(6)	95(7)	-17(5)	-11(4)	-16(5)
Ce86	54(5)	50(5)	52(5)	10(4)	22(4)	-37(4)
Ce87	115(7)	118(6)	91(5)	-14(5)	-25(4)	10(5)
Ce88	60(5)	46(5)	58(5)	-36(4)	-30(3)	3(4)
Ce91	135(5)	132(6)	112(5)	-23(5)	-6(4)	8(5)
Ce92	89(5)	88(5)	83(5)	-29(4)	-28(4)	3(5)
Ce93	125(5)	118(6)	133(5)	7(5)	-14(4)	4(5)
Ce94	80(5)	81(5)	97(5)	21(5)	14(4)	23(4)

Tableau II.4 : Environnement des atomes de cérium dans  $\text{Li}_{5,5}\text{Ce}_{12}\text{F}_{50}$  (Å).

Ce81	F37	2,20(2)	Ce82	F43	2,27(1)
	F47	2,20(1)		F29	2,28(1)
	F46	2,24(2)		F18	2,29(1)
	F48	2,25(2)		F26	2,32(2)
	F27	2,31(2)		F38	2,36(1)
	F04	2,33(2)		F07	2,37(1)
	F25	2,34(2)		F10	2,38(1)
	F42	2,35(2)		F12	2,39(1)
Ce83	F45	2,22(2)	Ce84	F41	2,29(2)
	F35	2,23(1)		F33	2,32(2)
	F20	2,25(1)		F24	2,32(2)
	F44	2,29(1)		F40	2,32(2)
	F19	2,33(2)		F39	2,38(1)
	F17	2,35(2)		F13	2,40(1)
	F21	2,36(2)		F11	2,45(1)
	F15	2,36(2)		F08	2,45(1)
Ce85	F11	2,09(1)	Ce86	F22	2,17(1)
	F28	2,17(1)		F13	2,20(1)
	F16	2,24(1)		F43	2,24(1)
	F29	2,25(2)		F48	2,25(2)
	F46	2,25(1)		F09	2,25(1)
	F03	2,29(2)		F30	2,28(1)
	F22	2,31(1)		F15	2,28(2)
	F19	2,31(2)		F05	2,36(2)
Ce87	F10	2,10(2)	Ce88	F23	2,15(1)
	F32	2,21(1)		F07	2,20(2)
	F41	2,21(2)		F33	2,22(2)
	F20	2,23(1)		F44	2,25(1)
	F04	2,24(2)		F06	2,25(1)
	F14	2,28(1)		F25	2,26(2)
	F23	2,30(1)		F31	2,27(1)
	F01	2,32(2)		F02	2,31(2)
Ce91	F30	2,12(1)	Ce92	F18	2,22(1)
	F08	2,15(1)		F34	2,23(1)
	F21	2,27(2)		F39	2,24(1)
	F03	2,31(2)		F17	2,24(2)
	F26	2,33(2)		F28	2,28(1)
	F34	2,35(1)		F05	2,30(2)
	F16	2,38(1)		F47	2,33(1)
	F49	2,40(1)		F09	2,43(1)
	F37	2,41(2)		F49	2,45(1)

Ce93	F31	2,14(1)	Ce94	F27	2,22(2)
	F12	2,14(1)		F36	2,22(1)
	F42	2,23(2)		F24	2,24(2)
	F01	2,31(2)		F38	2,24(1)
	F40	2,33(2)		F32	2,26(1)
	F35	2,33(1)		F45	2,29(2)
	F50	2,36(2)		F02	2,29(2)
	F36	2,37(1)		F06	2,40(1)
	F14	2,37(1)		F50	2,48(1)

### II-2-6 Analyse de la structure

La formule chimique obtenue à l'issue de l'affinement,  $\text{Li}_{5,5}\text{Ce}_{12}\text{F}_{50}$ , montre clairement que dans cette structure le cérium se trouve simultanément présent sous deux degrés d'oxydation, en l'occurrence + 3 et + 4. Ce comportement n'est pas sans rappeler celui du terbium dans certains fluorures qualifiés de composés à valence mixte III/IV. Le mécanisme d'apparition de cette valence évoqué dans l'introduction est étroitement lié à la décomposition du tétrafluorure de terbium. Cette décomposition semble être favorisée énergétiquement par la présence d'un contre-cation alcalin ou alcalino-terreux. L'apparition de cette valence mixte III/IV pour un élément lanthanidique peut s'accompagner soit d'un ordre rigoureux  $\text{M}^{3+}/\text{M}^{4+}$ , soit d'une distribution statistique. Pour tenter de déterminer à quel type de composé nous avons affaire nous avons procédé à une analyse de la structure par la méthode de la valence électrostatique (voir chapitre IV). Le Tableau II.5 rassemble les résultats obtenus sur la base d'un calcul effectué dans les conditions suivantes :

La formule générale de Brese et O'Keeffe [26],  $V_i = \sum_j \exp[(R_{ij} - d_{ij})/b]$  a été utilisée avec la

valeur universelle  $b = 0,37 \text{ \AA}$  et les valeurs paramétrales  $R_{ij} = 2,036$  et  $1,995 \text{ \AA}$  pour le cérium trivalent et le cérium tétravalent respectivement. L'interprétation des résultats a été faite par comparaison avec les valeurs obtenues à partir des structures du trifluorure  $\text{CeF}_3$  [27] et du tétrafluorure  $\text{CeF}_4$  [28] de cérium. Dans le cas de la structure  $\text{CeF}_3$ , il y a un seul atome de cérium cristallographiquement indépendant et la valence calculée pour le cérium s'élève à 2,83 pour l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  et 2,53 si on suppose le cérium au degré d'oxydation + 4. Dans le cas du tétrafluorure  $\text{CeF}_4$ , il y a deux atomes de cérium cristallographiquement indépendants et les charges formelles obtenues pour chacun de ces sites valent respectivement 3,97 et 4,21 si on suppose le cérium à l'état d'oxydation + 4 tandis que des charges locales de 4,44 et 4,7 sont obtenues pour les mêmes sites en supposant le cérium trivalent. Les valeurs obtenues pour la

valence électrostatique des ions cérium dans  $\text{Li}_{5,5}\text{Ce}_{12}\text{F}_{50}$  sont à priori en bon accord avec les volumes des polyèdres de coordination correspondants (Figure II.5) mais compte tenu des résultats encore tangibles obtenus par cette méthode nous avons représenté à la Figure II.5 la variation du volume des polyèdres de coordination des différents atomes de cérium. Quatre zones peuvent être clairement identifiées sur ce diagramme.

Parmi les huit sites de cérium présentant la coordinence 8, quatre possèdent un volume polyédrique d'environ  $19,5 \text{ \AA}^3$  correspondant à la plus faible valeur du rayon ionique ( $r_{\text{Ce}^{4+}} = 1,11 \text{ \AA}$  en coordinence 8) et les quatre autres ont un volume polyédrique plus grand, de l'ordre de  $22,5 \text{ \AA}^3$  en accord avec le rayon ionique plus grand du cérium trivalent ( $r_{\text{Ce}^{3+}} = 1,28 \text{ \AA}$  en coordinence 8), ou d'une valence mixte de cet élément.

Pour les quatre sites de cérium en coordinence 9, le volume polyédrique est de l'ordre de  $24 \text{ \AA}^3$ , correspondant à une charge formelle + 4 ( $r_{\text{Ce}^{4+}} = 1,15 \text{ \AA}$ , en coordinence 9).

La zone 2 montre clairement que les sites 81 et 83 peuvent correspondre à des valences mixtes III/IV du cérium.

Ce résultat prouve qu'il existe un ordre à longue distance entre les ions  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{4+}$  et que les sites mixtes III/IV correspondent à des polyèdres de cérium octacoordiné isolés comme nous le verrons plus loin dans la description de la structure.

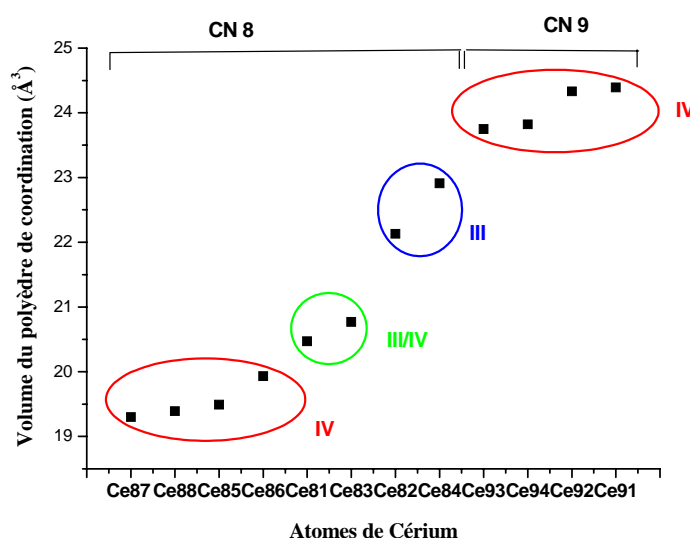


Figure II.5 : Variation du volume des polyèdres de coordination des différents atomes de cérium cristallographiquement indépendants.

Tableau II.5 : Valences électrostatiques des anions dans  $\text{Li}_{5,5}\text{Ce}_6\text{F}_{25}$ .

Atomes	Environnement	Distances	$v_1 + v_2$	$V = \sum v_i$
F01	Ce87 + Ce93	2,3169 – 2,3026	0,41895 + 0,43546	0,85
F02	Ce88 + Ce94	2,3073 – 2,2884	0,42996 + 0,4525	0,88
F03	Ce85 + Ce91	2,2951 – 2,3047	0,44438 + 0,43300	0,88
F04	Ce81 + Ce87	2,3269 – 2,2390	0,43101 + 0,51713	0,95
F05	Ce86 + Ce92	2,3557 – 2,2981	0,37724 + 0,44079	0,82
F06	Ce88 + Ce94	2,2471 – 2,4041	0,50593 + 0,33099	0,84
F07	Ce82 + Ce88	2,3652 – 2,2040	0,41077 + 0,56844	0,98
F08	Ce84 + Ce91	2,4465 – 2,1500	0,32974 + 0,65776	0,99
F09	Ce86 + Ce92	2,2573 – 2,4300	0,49218 + 0,30861	0,80
F10	Ce82 + Ce87	2,3746 – 2,1019	0,40046 + 0,74907	1,15
F11	Ce84 + Ce85	2,4388 – 2,0973	0,33667 + 0,75844	1,10
F12	Ce82 + Ce93	2,3860 – 2,1498	0,38831 + 0,65811	1,05
F13	Ce84 + Ce86	2,3966 – 2,1995	0,37735 + 0,57539	0,95
F14	Ce87 + Ce93	2,2700 – 2,3732	0,47557 + 0,35982	0,84
F15	Ce83 + Ce86	2,3504 – 2,2849	0,40449 + 0,45680	0,86
F16	Ce85 + Ce91	2,2445 – 2,3780	0,50950 + 0,35518	0,86
F17	Ce83 + Ce92	2,3400 – 2,2458	0,41602 + 0,50771	0,92
F18	Ce82 + Ce92	2,2941 – 2,2218	0,49779 + 0,54174	1,04
F19	Ce83 + Ce85	2,3203 – 2,3132	0,43877 + 0,42316	0,86
F20	Ce83 + Ce87	2,2554 – 2,2316	0,52289 + 0,52758	1,05
F21	Ce83 + Ce91	2,3454 – 2,2682	0,40999 + 0,47789	0,89
F22	Ce85 + Ce86	2,3051 – 2,1736	0,43253 + 0,61711	1,05
F23	Ce87 + Ce88	2,3006 – 2,1519	0,43782 + 0,65439	1,10
F24	Ce84 + Ce94	2,3222 – 2,2381	0,46139 + 0,51839	0,98
F25	Ce81 + Ce88	2,3363 – 2,2632	0,42020 + 0,48439	0,90
F26	Ce82 + Ce91	2,3245 – 2,3313	0,45853 + 0,40296	0,86
F27	Ce81 + Ce94	2,3200 – 2,2248	0,43912 + 0,53736	0,98
F28	Ce85 + Ce92	2,1693 – 2,2811	0,62433 + 0,46151	1,09
F29	Ce82 + Ce85	2,2824 – 2,2514	0,51379 + 0,50009	1,01
F30	Ce86 + Ce91	2,2809 – 2,1157	0,46176 + 0,72165	1,20
F31	Ce88 + Ce93	2,2683 – 2,1469	0,47776 + 0,66329	1,14
F32	Ce87 + Ce94	2,2062 – 2,2582	0,56507 + 0,49098	1,06
F33	Ce84 + Ce88	2,3178 – 2,2128	0,46691 + 0,55508	1,02
F34	Ce91 + Ce92	2,3508 – 2,2243	0,38227 + 0,53809	0,92
F35	Ce83 + Ce93	2,2280 – 2,3373	0,56309 + 0,39648	0,96
F36	Ce93 + Ce94	2,3732 – 2,2169	0,35982 + 0,54896	0,91
F37	Ce81 + Ce91	2,1998 – 2,4047	0,60768 + 0,33045	0,94
F38	Ce82 + Ce94	2,3649 – 2,2377	0,41110 + 0,51895	0,93
F39	Ce84 + Ce92	2,3769 – 2,2453	0,39798 + 0,50840	0,91
F40	Ce84 + Ce93	2,3148 – 2,3292	0,47071 + 0,40525	0,87
F41	Ce84 + Ce87	2,2880 – 2,2103	0,50607 + 0,55884	1,06
F42	Ce81 + Ce93	2,3436 – 2,2343	0,41199 + 0,52374	0,94
F43	Ce82 + Ce86	2,2681 – 2,2336	0,53403 + 0,52473	1,06
F44	Ce83 + Ce88	2,2959 – 2,2456	0,46868 + 0,50799	0,98
F45	Ce83 + Ce94	2,2208 – 2,2831	0,57415 + 0,45903	1,03
F46	Ce81 + Ce85	2,2405 – 2,2506	0,54438 + 0,50117	1,05
F47	Ce81 + Ce92	2,1911 – 2,3375	0,62214 + 0,39626	1,02
F48	Ce81 + Ce86	2,2589 – 2,2484	0,51797 + 0,50416	1,02
F49	Ce91 + Ce92	2,3967 – 2,4519	0,33767 + 0,29087	0,63
F50	Ce93 + Ce94	2,3628 – 2,4765	0,37007 + 0,27216	0,64

## II-2-7 Description de la structure et discussion

Dans cette structure les atomes de cérium sont soit en coordinence 8 sous forme d'antiprismes d'Archimède, soit en coordinence 9 sous forme de prismes triangulaires tricapés. L'édifice tridimensionnel résulte de l'empilement le long de l'axe binaire b de couches A et C isolées selon la séquence ACACAC. Ces couches sont reliées entre elles par des antiprismes d'Archimède isolés (Figure II.6).

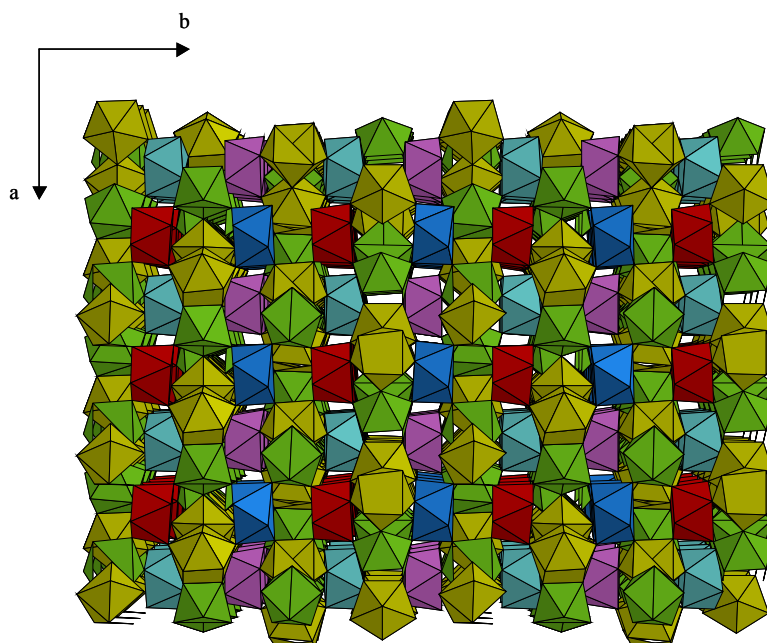


Figure II.6 : Vue d'ensemble de la structure  $\text{Li}_{5,5}\text{Ce}_{12}\text{F}_{50}$ .

Cet enchaînement polyédrique délimite des canaux pseudo hexagonaux suivant les directions cristallographiques  $\langle 101 \rangle$  (Figure II.7) dans lesquels se situe une partie des ions  $\text{Li}^+$  englobant les atomes Li(3), Li(4), Li(5) et Li(6), la deuxième partie constituée des atomes Li(1) et Li(2) étant localisée dans des interstices centrés dans les couches A et C (Figure II.8 et Figure II.9). Les couches A et C sont constituées exclusivement des ions  $\text{Ce}^{4+}$ . Elles sont formées par l'enchaînement par des sommets communs d'unités structurales tétramériques (Figure II.8 et Figure II.9). Ces tétramères résultent eux-mêmes de l'enchaînement par des sommets de deux dimères, l'un formé de deux prismes trigonaux tricapés partageant une arête, l'autre étant issu de la mise en commun d'un sommet entre deux antiprismes d'Archimède. Les

antiprismes d'Archimède pontant les couches A et C sont centrés par des ions  $\text{Ce}^{3+}$  ou par des ions  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{4+}$  en distribution statistique et constituent les couches interstitielles libellées B et D sur la Figure II.7.

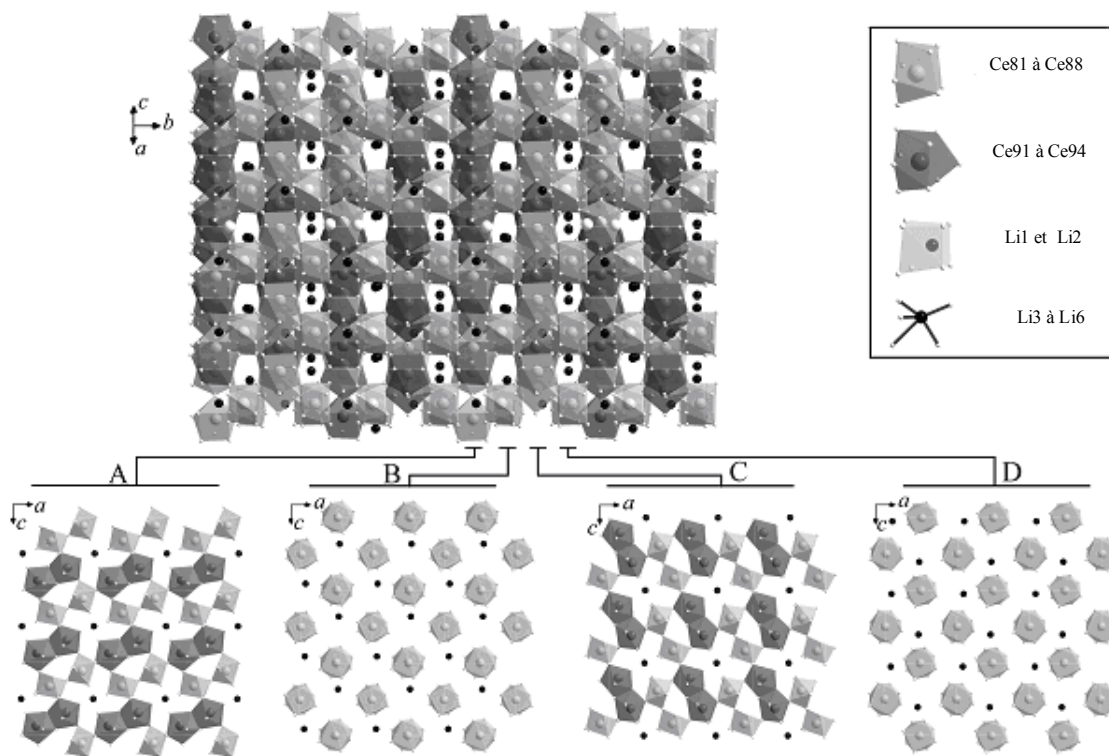


Figure II.7 : Vue d'ensemble suivant la direction  $[101]$  et des couches A, B, C et D suivant la direction  $[010]$  de la structure cristalline de  $\text{Li}_{5.5}\text{Ce}_{12}\text{F}_{50}$ .

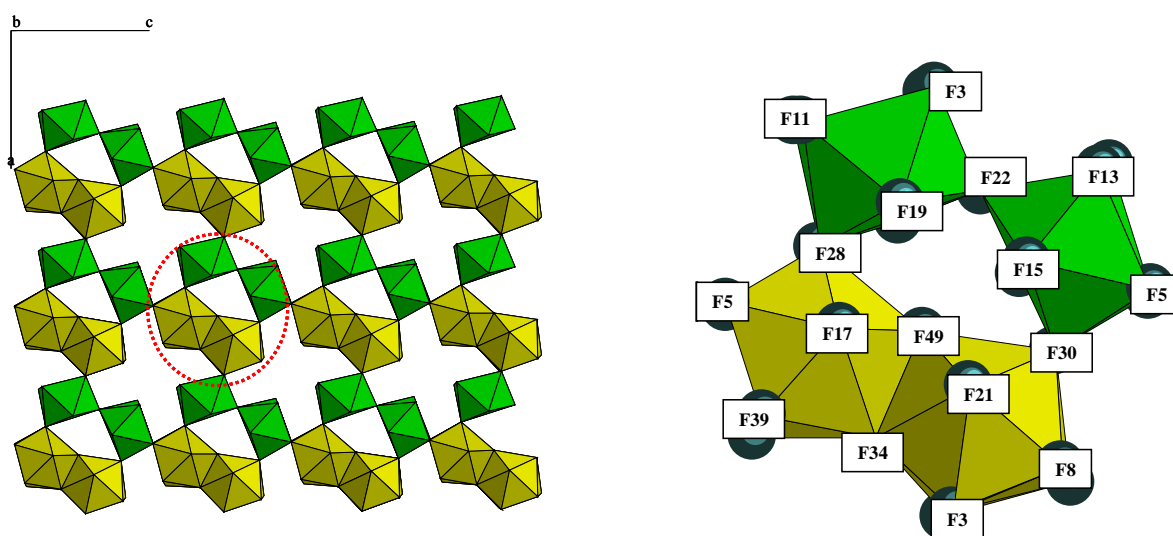


Figure II.8 : Couche A de la structure cristalline du composé  $\text{Li}_{5.5}\text{Ce}_{12}\text{F}_{50}$ .

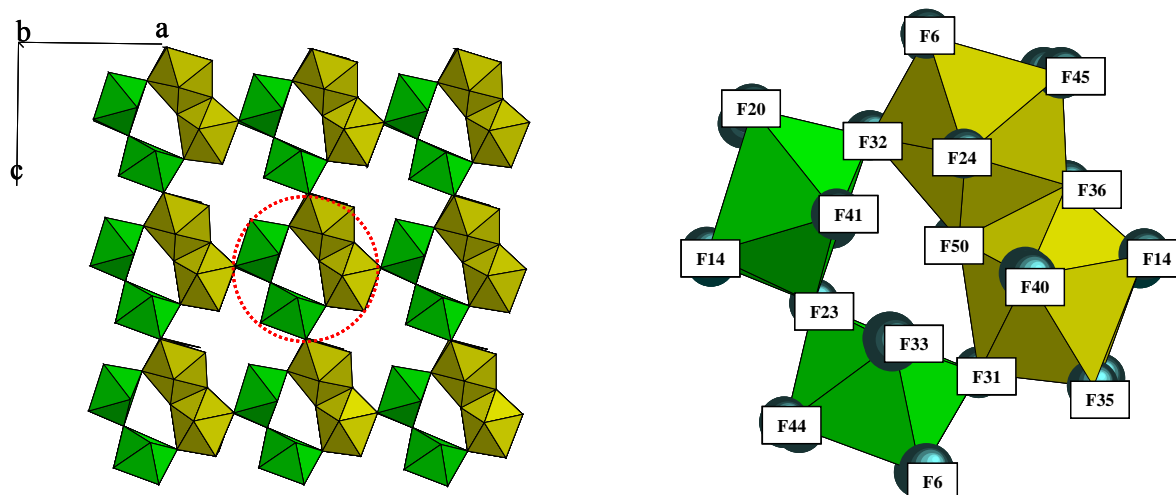


Figure II.9 : Couche C de la structure cristalline du composé  $\text{Li}_{5,5}\text{Ce}_{12}\text{F}_{50}$ .

#### II-2-8 Etude par RMN

La Figure II.10 représente les spectres RMN en rotation à l'angle magique du  $^7\text{Li}$  dans la phase  $\text{Li}_{5,5}\text{Ce}_{12}\text{F}_{50}$ . Ces spectres, ainsi que ceux obtenus pour le proton, ont été enregistrés à température ambiante, à l'aide d'un spectromètre Bruker MSL300 fonctionnant aux fréquences de 116,6 et 300,1 MHz pour les noyaux  $^7\text{Li}$  et  $^1\text{H}$  respectivement. Les spectres de rotation à l'angle magique ont été enregistrés à la vitesse de rotation de 14 KHz, à l'aide d'une sonde MAS (Magic Angle Spinning) Bruker 4 mm en utilisant la séquence simple ( $\tau$ -acquisition). Les paramètres d'acquisition étaient les suivants :

Noyaux	Paramètre d'acquisition	Temps de recyclage (s)	Durée de l'impulsion ( $\mu\text{s}$ )	Nombre de scans
$^7\text{Li}$		1,0	6	1000
$^1\text{H}$		5	5	128

Le déplacement chimique du  $^1\text{H}$  est référencé par rapport au tétraméthylsilane (TMS) en utilisant l'adamantane comme référence externe par rapport au TMS. Les déplacements chimiques, pour les expériences, sont donnés par rapport à une référence externe prise égale à 0 ppm. Les déplacements chimiques du  $^7\text{Li}$  sont référencés par rapport à  $\text{LiCl}$  solide.



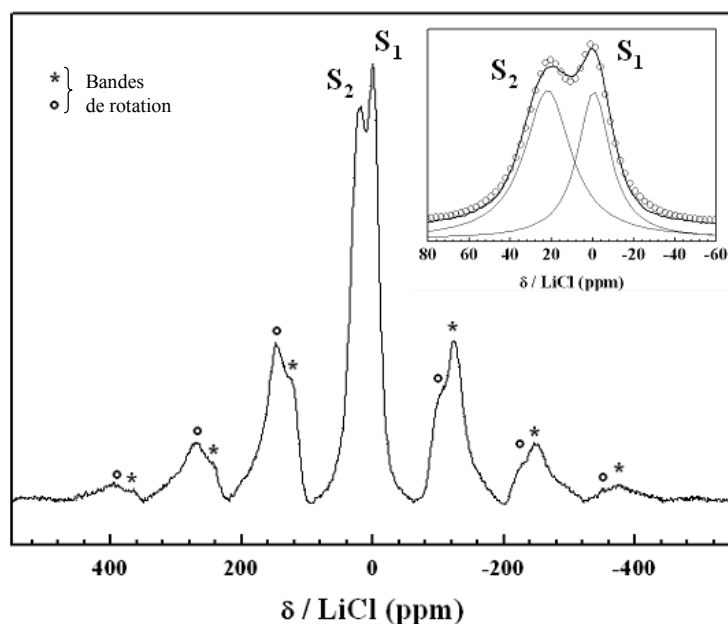


Figure II.10 : Spectres RMN-MAS du  $^7\text{Li}$  dans le composé  $\text{Li}_{5,5}\text{Ce}_{12}\text{F}_{50}$ .

Le spectre RMN MAS du  $^7\text{Li}$  présente deux pics centrés à 0 et 21,1 ppm notés ( $S_1$ ) et ( $S_2$ ) respectivement traduisant la présence de deux types d'ions lithium. Bien que les deux types de lithium mis en évidence dans l'étude structurale présentent des environnements différents, la séparation importante des pics du lithium observée sur le spectre RMN est probablement imputable au déplacement chimique lié à la présence d'ions  $\text{Ce}^{3+}$  paramagnétiques. L'effet du paramagnétisme sur les déplacements chimiques du lithium a été discuté à plusieurs reprises, notamment pour diverses compositions de la solution solide  $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co})\text{O}_2$  [29] et du composé  $\text{LiCoO}_2$  non stœchiométrique [30], pour lesquels la présence des cations  $\text{Ni}^{3+}$  ou  $\text{Co}^{2+}$  en état de spin faible s'accompagne de l'apparition de nouveaux pics de résonance en sus du signal à 0 ppm. Signalons également que des espèces paramagnétiques "externes" telles que les molécules d'oxygène adsorbées engendrent des effets de déplacement chimique paramagnétique dans les zéolithes à haute teneur en silice [31].

En fait si l'on considère l'ensemble des ions  $\text{Li}^+$  de la structure on constate que les deux tiers d'entre eux ( $\text{Li}(3)$ ,  $\text{Li}(4)$ ,  $\text{Li}(5)$ , et  $\text{Li}(6)$ ) sont localisés dans les couches B et D formées à partir d'ions cérium trivalent  $\text{Ce}^{3+}$  ou d'ions  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  en distribution statistique sur certains sites cristallographiques. Le tiers restant incluant les ions  $\text{Li}(1)$  et  $\text{Li}(2)$  se situe dans les couches A et C formées exclusivement d'ions cérium tétravalents.

Dans ces conditions on peut admettre que seule la résonance nucléaire du premier type de lithium est affectée par la présence d'ions cérium trivalents paramagnétiques car ces ions se

situent plus précisément dans des canaux délimités par les ions  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{4+}$  en distribution statistique. Outre le décalage "paramagnétique", les spectres RMN des noyaux très proches des espèces paramagnétiques montrent une bande large comme nous pouvons l'observer dans le cas du signal  $S_2$  ; les largeurs à mi-hauteur (FWHM) sont égales à 2220 et 3170 Hz respectivement pour  $S_1$  et  $S_2$ .

Compte tenu de l'assignation des signaux notés  $S_1$  et  $S_2$ , le rapport théorique des aires des bandes  $S_1$  et  $S_2$  devrait être égal à  $2/3,5$  c'est-à-dire 0,57. En effet, même si le noyau lithium est un noyau quadripolaire, les surfaces des pics sont quasiment proportionnelles à la concentration relative des cations  $\text{Li}^+$ . Le rapport expérimental de 0,69, a été obtenu en tenant compte de la surface des deux bandes lorentziennes utilisées pour l'ajustement des courbes expérimentale et théorique (Figure II.10). La faible différence entre les valeurs théoriques et expérimentales peut s'expliquer par la structure particulière du composé. En effet, la structure ouverte de  $\text{Li}_{5,5}\text{Ce}_{12}\text{F}_{50}$  permet d'assimiler ce fluorure à un composé d'intercalation  $\text{Li}_{1+x}\text{Ce}^{\text{III}}_x\text{Ce}^{\text{IV}}_{6-x}\text{F}_{25}$ , dans lequel  $x$  peut varier dans de fortes proportions.

La RMN du  $^1\text{H}$  confirme l'absence de molécule  $\text{H}_2\text{O}$  dans les cavités de la structure du composé  $\text{Li}_{5,5}\text{Ce}_{12}\text{F}_{50}$ .

### **III- Processus d'intercalation des ions lithium dans les composés fluorés**

#### **$\text{LiM}_4\text{F}_{16}$ et $\text{MF}_4$**

Les synthèses à l'état solide de mélanges  $\text{LiF-MF}_4$  ( $\text{M} = \text{Ce}, \text{Th}$  et  $\text{U}$ ) de stœchiométrie  $\text{MF}_4/\text{LiF} = 4/1$  ont révélé, après caractérisation par DRX, l'existence d'un domaine de non stœchiométrie situé du côté riche en tétrafluorure. Les phases signalées au départ de formule  $\text{LiM}_4\text{F}_{17}$  seraient en fait des composés de formule plus générale  $\text{Li}_{x+y}\text{MF}_{4+y}$  ( $\text{M} = \text{Ce}, \text{Th}$  et  $\text{U}$ ) soit  $\text{Li}_{x+y}\text{M}^{\text{III}}_x\text{M}^{\text{IV}}_{1-x}\text{F}_{4+y}$  mais par la suite nous utiliserons simplement la formulation  $\text{LiM}_4\text{F}_{16}$ .

Du fait de leur structure présentant des porosités ouvertes sous forme de canaux, nous avons procédé à l'intercalation des ions lithium dans les matrices hôte  $\text{LiM}_4\text{F}_{16}$  et  $\text{MF}_4$  pour le cérium et l'uranium selon deux procédés distincts. Ainsi l'accommodation des ions alcalins dans ces matrices fluorées a été effectuée par voies électrochimique et chimique.

### III-1 Intercalation des ions lithium dans le tétrafluorure de cérium

#### III-1-1 Voie électrochimique

L'intercalation électrochimique des ions  $\text{Li}^+$  dans la matrice hôte  $\text{CeF}_4$  a été réalisée en milieu électrolyte liquide en utilisant une cellule de type Swagelok : l'électrolyte est constitué d'un solvant, le carbonate de propylène (PC), et d'un sel de lithium (perchlorate de lithium ( $\text{LiClO}_4$ )) de concentration 1M. Le matériau actif,  $\text{CeF}_4$  présent à 86% en masse, a été inclus dans un composite avec un liant polyvinylène difluoré (PVDF, 9% en masse) et du noir de carbone (NC, 5% en masse) pour assurer la conductivité électronique. Une membrane microporeuse de PVDF contient cet électrolyte et assure la séparation entre l'électrode de travail avec la contre-électrode de lithium métallique, servant également de référence.

L'intercalation des ions lithium dans la matrice  $\text{CeF}_4$  a été réalisée en modes voltampérométrique et galvanostatique (Figure II.11 et Figure II.12).

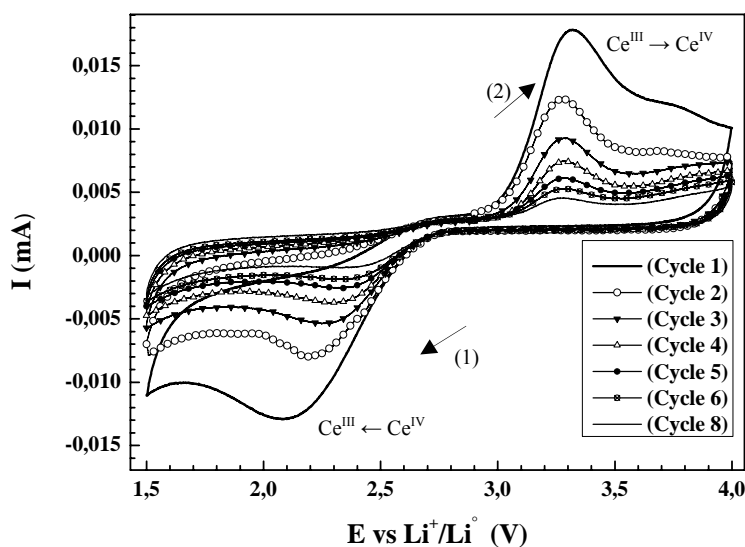


Figure II.11 : Intercalation électrochimique de  $\text{Li}^+$  dans  $\text{CeF}_4$  en mode voltampérométrique

( $v = 0,17 \text{ mV.s}^{-1}$   $T = 25^\circ\text{C}$ ).

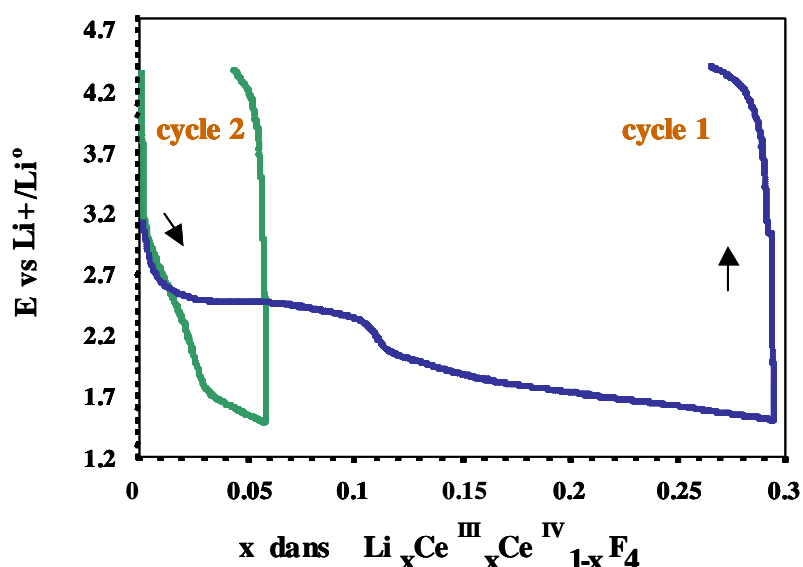


Figure II.12 : Intercalation électrochimique de  $\text{Li}^+$  dans  $\text{CeF}_4$  en mode galvanostatique ( $10 \mu\text{A} \cdot \text{mg}^{-1}$ ,  $T = 60^\circ\text{C}$ ) dans un système  $\text{Li}/\text{PC} - \text{LiClO}_4 (1\text{M}) // \text{CeF}_4 - \text{PVDF} - \text{NC} (86 - 9 - 5 \text{ \% en masse})$ .

Les voltampérogrammes enregistrés à température ambiante montrent deux vagues centrées à 2,1 V (réduction) et à 3,3 V (oxydation), liées à l'intercalation et la désintercalation, des ions lithium, respectivement. La comparaison des quantités de courant échangées lors de ces processus, c'est-à-dire les surfaces des pics anodiques et cathodiques, montre la quasi réversibilité de l'intercalation. Néanmoins, ces quantités sont limitées, correspondant à 0,05 ions  $\text{Li}^+$  intercalés par unité  $\text{CeF}_4$ , et décroissent rapidement avec le cyclage.

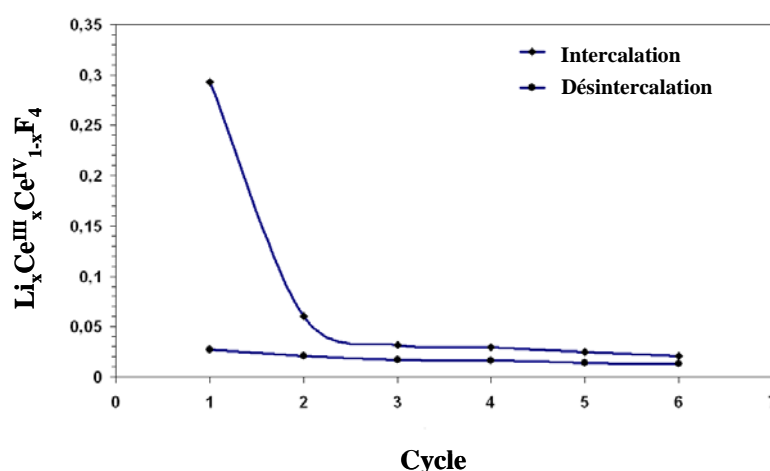
De plus, le potentiel d'intercalation varie pendant le cyclage : il est proche de 2,1 V au premier cycle et augmente régulièrement lors des cycles suivants. Ce phénomène, non observé en oxydation et assimilable à une surtension, met en évidence la difficulté pour initier l'intercalation des ions lithium dans la matrice hôte lors du premier cycle. En effet, un réarrangement de la matrice fluorée nécessaire pour accommoder les ions  $\text{Li}^+$ , demande un surcroît d'énergie, qui se traduit par cette surtension. L'extraction des ions semble se produire sans réarrangement, une partie des ions lithium restent fixés stabilisant la forme intercalée. Ainsi, le potentiel de désintercalation est stable. Le réarrangement est limité compte-tenu des quantités de lithium intercalées.

Les taux d'intercalation  $x$  de lithium dans  $\text{Li}_x\text{CeF}_4$  mesurés diffèrent selon la technique électrochimique utilisée. En effet, tandis qu'en voltampérométrie cyclique le taux  $x$ , égal à 0,05 ions  $\text{Li}^+$  intercalés réversiblement par motif  $\text{CeF}_4$  pour le premier cycle, en mode galvanostatique,  $x$  est égal à 0,29 ions  $\text{Li}^+$  lors de la première réduction. Ainsi, des effets cinétiques liés à la méthode employée doivent être pris en considération : en

voltampérométrie cyclique, la vitesse de balayage est imposée, le changement de potentiel s'opère indépendamment des réactions rédox ; au contraire, ceux-ci fixent le potentiel en mode galvanostatique et le changement ne s'opère que lorsque la réaction s'achève. En théorie en voltampérométrie cyclique, lorsque la vitesse de balayage en potentiel est trop élevée certains processus d'intercalation lents sont alors inachevés et une meilleure réversibilité est observée car les processus sont superficiels.

Pour limiter les effets cinétiques et donc pour optimiser les conditions d'intercalation des ions lithium dans la matrice hôte  $\text{CeF}_4$ , nous avons effectué les expériences en mode galvanostatique en élevant la température à  $60^\circ\text{C}$ . La courbe galvanostatique (Figure II.12) se caractérise alors par un long plateau centré vers 2,5 V, en accord avec le potentiel d'intercalation en voltampérométrie cyclique après initiation, c'est-à-dire à partir du troisième cycle. Ce plateau peut correspondre à un changement structural de la matrice  $\text{CeF}_4$  lors de l'intercalation du lithium avec création et/ou modification des canaux ouverts; le taux de lithium associé à ce mécanisme est égal à 0,11 ions  $\text{Li}^+$  par unité  $\text{CeF}_4$ . Le potentiel décroît alors régulièrement sans plateau apparent, suggérant une intercalation d'ions lithium dans une architecture figée, le remplissage des ions se faisant dans les canaux de la porosité ouverte ainsi créée. Ce second processus, conduit à une valeur de 0,18 ions lithium intercalés par motif  $\text{CeF}_4$ . Au total, 0,29 ions lithium par  $\text{CeF}_4$  sont intercalés dans la matrice hôte.

Ces changements structuraux induits électrochimiquement sont irréversibles puisque le taux de désintercalation est beaucoup plus faible (0,06). Ceci induit une chute des taux d'intercalation dès le second cycle. Les ions lithium n'étant pas désintercalés, la matrice peut difficilement accommoder d'autres ions alcalins (Figure II.13).



**Figure II.13 : Intercalation électrochimique de  $\text{Li}^+$  dans  $\text{CeF}_4$  en mode galvanostatique ( $10 \mu\text{A}.\text{mg}^{-1}$ ,  $T = 60^\circ\text{C}$ ) dans un système  $\text{Li}/\text{PC} - \text{LiClO}_4 (1\text{M}) // \text{CeF}_4 - \text{PVDF} - \text{NC} (86 - 9 - 5 \text{ \% en masse})$ .**

III-1-2 Voie chimique

Au regard des résultats électrochimiques précédents, nous avons essayé d'obtenir les valences mixtes dans la matrice d'accueil de tétrafluorure par un autre procédé ; en l'occurrence par intercalation chimique. Celle-ci consiste à réduire le tétrafluorure  $\text{CeF}_4$  par un réducteur puissant tel que le butyllithium ( $\text{BuLi}$ ) en solution 1,6 M dans l'hexane (l'hexane a été choisi comme solvant à cause de son caractère non polaire et donc de sa capacité à solvater les produits organiques). Cette réaction provoque une perte de charge cationique dans la matrice hôte, compensée par l'accommodation d'ions lithium provenant du réactif organique. Dans ce cas, les composés à valence mixte sont à nouveau assimilés à des composés d'intercalation.

Le mode opératoire est le suivant : dans une boîte à gants, sous atmosphère inerte d'argon, à température ambiante la réaction du  $\text{BuLi}$  avec le tétrafluorure  $\text{CeF}_4$  est réalisée sous agitation magnétique. Après l'évaporation de l'hexane, les produits obtenus, en l'occurrence les composés A et B, ont été broyés et caractérisés par DRX, RPE et RMN.

III-1-2-1 Caractérisation par DRX

Dans le cas du composé A, la proportion molaire  $\text{BuLi}/\text{CeF}_4$  est fixée à 2. Son diffractogramme présente des réflexions intenses correspondant à celles de la fiche JCPDS (n° 28-0559) du composé " $\text{LiCe}_4\text{F}_{17}$ ". Le tétrafluorure  $\text{CeF}_4$  est également présent mais en faible quantité.

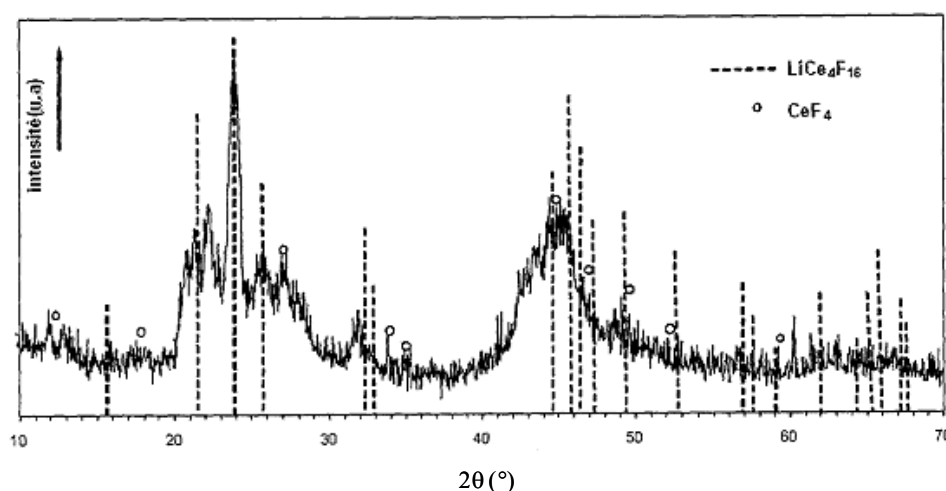


Figure II.14 : Diffractogramme du composé A ( $\text{BuLi}/\text{CeF}_4 = 2$ ) par rapport à  $\text{LiCe}_4\text{F}_{16}$ .

De plus, le diffractogramme du composé A (Figure II.14), présente des pics larges. Ce désordre structural résulte de la technique d'intercalation chimique impliquant une réaction instantanée et exothermique avec un réducteur puissant. Ce point différencie ces composés d'intercalation des fluorures obtenus par voie solide.

### III-1-2-2 Caractérisation par RPE

L'utilisation de la technique RPE, extrêmement sensible, fournit des informations précieuses sur la quantité d'ions  $\text{Ce}^{3+}(4f^1)$  dans les composés et son évolution selon les conditions expérimentales. Cet ion, du fait de sa configuration électronique  $4f^1$ , sera détectable par cette technique. Par ailleurs, nous avons vérifié, avec le tétrafluorure de cérium, que l'ion  $\text{Ce}^{4+}(4f^0)$  était silencieux en RPE à température ambiante. Notons que le signal observé dans ce cas, peu intense, est attribué aux ions  $\text{Ce}^{3+}$  contenus en très faibles quantités dans la matrice fluorée  $\text{CeF}_4$ .

Ainsi, la comparaison des signaux RPE enregistrés à température ambiante du composé A ( $\text{BuLi}/\text{CeF}_4 = 2$ ) et du composé  $\text{LiCe}_4\text{F}_{16}$  obtenu par voie solide (Figure II.15) montre des similitudes : un signal principal large (700 et 900 G) légèrement anisotrope et des facteurs g très supérieur à 2. Par ailleurs, les spectres du composé A et  $\text{LiCe}_4\text{F}_{16}$  diffèrent de ceux de  $\text{CeF}_4$  par leur intensité et de  $\text{CeF}_3$  par la largeur ( $\Delta H_{\text{pp}} = 865$  G, pour  $\text{CeF}_3$ ). Cette largeur dépend de l'environnement des ions  $\text{Ce}^{3+}$ , et particulièrement de la présence d'ions tétravalents car ils modifient les interactions magnétiques entre ions  $\text{Ce}^{3+}$ , ceci étant assimilable à une dilution. L'ensemble de ces observations confirme la valence mixte  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  dans les composés obtenus par intercalation des ions lithium et par synthèse à l'état solide. Le signal à 1600 G est attribué au tube en verre.

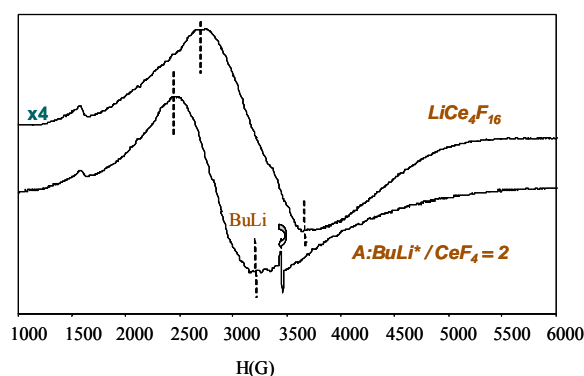
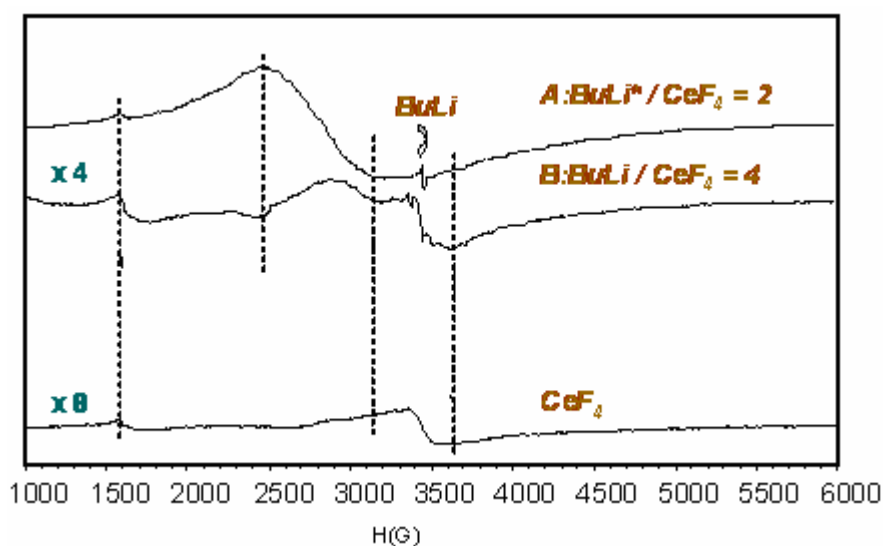


Figure II.15 : Spectres RPE de  $\text{LiCe}_4\text{F}_{16}$  et du composé A.

La RPE permet donc d'évaluer la quantité d'ions  $\text{Ce}^{3+}$  et donc la réactivité du BuLi. Les spectres RPE des produits obtenus par intercalation chimique tels que les composés A, B et le tétrafluorure  $\text{CeF}_4$  sont présentés à la Figure II.16. Lorsque le butyllithium n'est pas frais, sa réactivité est atténuée et cette diminution de la réactivité n'est pas compensée par un ajustement du rapport BuLi/ $\text{CeF}_4$  (composé B) (Figure II.16 et Tableau II.6). Peu d'ions ont été générés par la réduction dans ce cas. Le signal est alors constitué de plusieurs contributions. De même le facteur de Landé reste proche de celui mesuré pour  $\text{CeF}_4$  contrairement au composé A.

**Tableau II.6 : Comparaison des paramètres RPE des composés issus de la réaction du butyllithium BuLi sur  $\text{CeF}_4$ .**

Composés \ Paramètres	$\Delta H_{pp}$ ( $\pm 10$ G )	Facteur de Landé g ( $\pm 0,0002$ )
$\text{CeF}_4$	242	2,0033
A (BuLi frais : $\text{LiCe}_4\text{F}_{16}$ )	704	2,4350
B (BuLi / $\text{CeF}_4 = 4$ )	750	2,0084
$\text{LiCe}_4\text{F}_{16}$	926	2,1719



**Figure II.16 : Spectres RPE de  $\text{CeF}_4$  et des produits obtenus par intercalation chimique de  $\text{Li}^+$  dans  $\text{CeF}_4$ .**

La variation thermique du spectre RPE du composé A ( $\text{BuLi}/\text{CeF}_4 = 2$ ) est représentée sur la Figure II.17. Les paramètres du signal, g mais surtout  $\Delta H_{pp}$ , sont dépendants de la température. La largeur diminue avec la température traduisant une augmentation de la



mobilité des spins électroniques. Du fait de cette mobilité accrue, le facteur  $g$  se rapproche de la valeur de l'électron libre ( $g = 2,0023$ ). Une telle diminution de la largeur  $\Delta H_{pp}$  en fonction de la température a été observée dans certains composés, par exemple les verres d'oxydes [32],  $Mg_{1-x}Ti_{1-x}BO_4$  [33] et  $Cu_xV_2O_5$  [34], traduisant un transfert d'électrons par sauts des ions  $M^{3+}$  vers des ions  $M^{4+}$ . Par analogie, un mécanisme de conduction par sauts électroniques entre les ions  $Ce^{3+}$  et  $Ce^{4+}$  peut être suggéré dans le composé d'intercalation.

La coexistence des ions  $Ce^{3+}$  et  $Ce^{4+}$  dans le composé d'intercalation permet des sauts électroniques inter-ions, thermiquement activés. Un tel mécanisme explique la diminution de leur largeur de raie en fonction de leur température. L'énergie d'activation d'un saut donnée estimée par la pente de la courbe  $\ln(\Delta H_{pp}) = f(1000/T)$  est de l'ordre de 1 meV (Figure II.17).

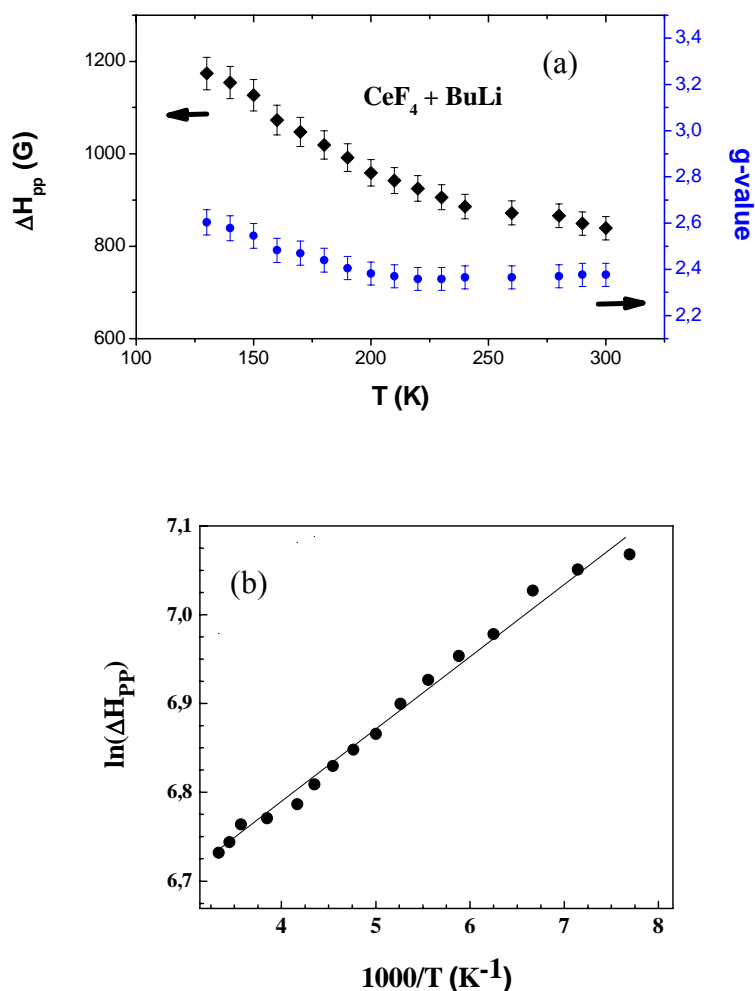


Figure II.17 : (a) Variation des paramètres RPE avec la température,  $CeF_4$  réduit par le butyllithium BuLi, (b) Courbe  $\ln(\Delta H_{pp})$  en fonction de  $1000/T$  pour ce composé.

La diffraction des rayons X a déjà révélé un désordre structural important du composé d'intercalation chimique. L'ordre local, sondé par la RMN du  $^{19}\text{F}$  est sensiblement modifié après réaction s'il est comparé au tétrafluorure initial. Les spectres statiques de  $\text{CeF}_4$  du composé B et de  $\text{Li}_{5,5}\text{Ce}_{12}\text{F}_{50}$  sont présentés à la Figure II.18. Deux pics larges à + 432 et - 70 ppm dominent les spectres mettant en évidence deux types de noyaux  $^{19}\text{F}$ .

La présence de  $\text{Ce}^{3+}$  paramagnétique élargit les pics pour le composé B et  $\text{Li}_{5,5}\text{Ce}_{12}\text{F}_{50}$  ; la largeur à mi-hauteur du pic à 432 ppm passe de 180 à 290 ppm dans  $\text{CeF}_4$  et  $\text{Li}_{5,5}\text{Ce}_{12}\text{F}_{50}$ . Une contribution extrêmement large en comparant  $\text{CeF}_4$  et B, est également présente pour  $\text{Li}_{5,5}\text{Ce}_{12}\text{F}_{50}$  ( $\delta = - 400$  ppm). L'inversion des intensités relatives des deux pics à + 432 et - 70 ppm montre un réarrangement local pour accommoder la réduction des ions cérium. Le dénombrement des différents types de noyaux  $^{19}\text{F}$  n'a pu être réalisé du fait de la complexité de la structure mais surtout des effets paramagnétiques qui élargissent voire masquent certaines contributions.

Cette caractérisation met aussi en évidence les différences entre les composés obtenus par intercalation chimique et synthèse par voie solide. Les spectres RMN du lithium confirment ces différences (Figure II.19). Dans les deux composés,  $\text{Li}_{5,5}\text{Ce}_{12}\text{F}_{50}$  et B, deux types d'ions  $\text{Li}^+$  coexistent mais leurs proportions relatives diffèrent. Un épaulement à 20 ppm et le profil des bandes de rotation mettent en évidence la seconde contribution large, s'ajoutant au pic centré à 0 ppm. Il faut noter qu'un lavage abondant à l'hexane puis à l'eau est nécessaire pour éliminer, ou à défaut réduire significativement le lithium dû au butyllithium excédentaire, les ions  $\text{Li}^+$  s'étant déposés à la surface du fluorure lors de l'évaporation de l'hexane qui suit la réaction d'intercalation. La contribution des noyaux  $^7\text{Li}$  subissant l'effet paramagnétique de  $\text{Ce}^{3+}$  s'avère beaucoup plus faible que dans  $\text{Li}_{5,5}\text{Ce}_{12}\text{F}_{50}$ .

Dans un second temps, nous avons cherché à savoir si les phénomènes observés pour les fluorures de cérium à valence mixte pouvaient être extrapolés à d'autres éléments lanthanides et actinides.

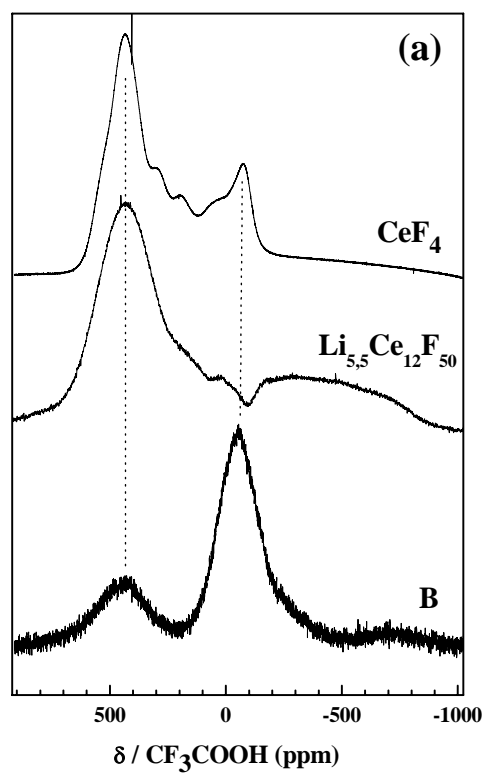


Figure II.18 : Spectres statiques de  $\text{CeF}_4$ , du composé B et de  $\text{Li}_{5.5}\text{Ce}_{12}\text{F}_{50}$ .

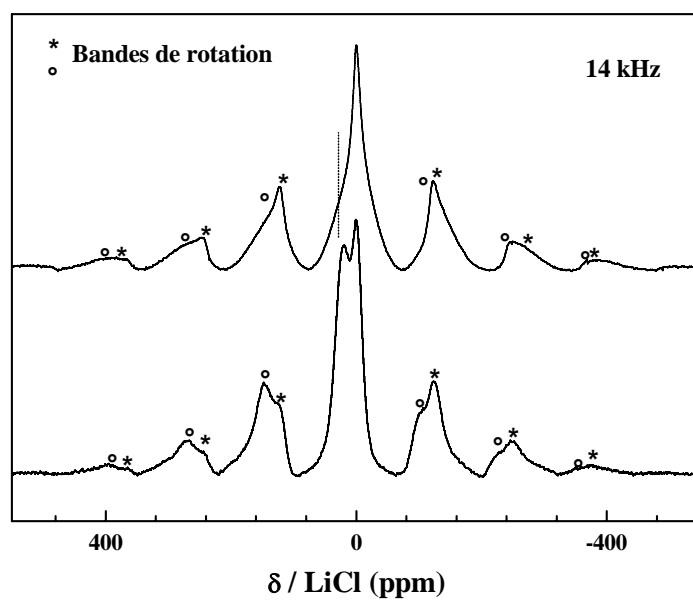


Figure II.19 : Spectres RMN de  $^7\text{Li}$ .

### III-2 Intercalation des ions lithium dans $\text{LiU}_4\text{F}_{16}$ et $\text{UF}_4$

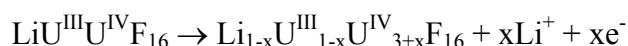
#### III-2-1 Cas du composé $\text{LiU}_4\text{F}_{16}$

##### III-2-1-1 Insertion par voie électrochimique

L'électrode de travail est composée de  $\text{LiU}_4\text{F}_{16}$  mélangé au liant PVDF et au noir de carbone pour assurer la conductivité électronique. L'intercalation des ions  $\text{Li}^+$  dans les matrices hôtes a été suivie en voltampérométrie cyclique à température ambiante avec une vitesse de balayage lente ( $0,17 \text{ mV.s}^{-1}$ ). Lors du premier cycle (Figure II.20), la première vague anodique est caractérisée par un pic intense centré vers 3,7 V. Celui-ci s'atténue très fortement au cours des cycles suivants (Figure II.20 et Figure II.21). Du fait que ce pic anodique ne s'est pas observé avec une électrode composée uniquement de noir de carbone et de PVDF (NC/PVDF 80/20 % w/w), ce processus irréversible peut être attribué à la décomposition de l'électrolyte PC/ $\text{LiClO}_4$  certainement catalysée par le fluorure d'uranium. Par analogie avec des études concernant la décomposition par électroréduction de l'électrolyte à la surface de matériaux carbonés [19], les produits de décomposition de l'électrolyte peuvent s'accumuler à la surface de l'électrode et isoler le matériau actif de l'électrolyte, par un film couvrant. La décomposition de l'électrolyte est alors stoppée. Des mécanismes similaires ont été proposés pour expliquer la passivation d'une électrode de graphite dans ce type d'électrolyte lors de l'intercalation des ions lithium. A ces potentiels, la décomposition de l'électrolyte peut concerner soit le sel de lithium  $\text{LiClO}_4$  soit le solvant PC.

Lors du premier cycle (Figure II.20), le pic cathodique centré vers 2,7 V est attribué à la réduction des ions  $\text{U}^{4+}$  en  $\text{U}^{3+}$  liée à l'intercalation des ions  $\text{Li}^+$  au sein de la matrice hôte.

A partir du second cycle, la présence d'un pic anodique centré vers 4,1 V met en évidence l'oxydation des ions  $\text{U}^{3+}$  liée au processus de désintercalation des ions  $\text{Li}^+$  de la matrice hôte, selon la réaction suivante :



Ce pic peut être masqué au premier cycle par la vague anodique très intense due à la décomposition de l'électrolyte.

Le processus d'intercalation des ions  $\text{Li}^+$  présente alors deux pics centrés vers 2,6 V et 2,1 V ; quant à la vague anodique, on note aussi la présence de deux pics centrés vers 4,2 V et 3,6 V. Seul le premier peut être attribué de manière univoque au processus de désintercalation

des ions  $\text{Li}^+$  dans  $\text{Li}_{1-x}\text{U}_{1-x}^{\text{III}}\text{U}_{3+x}^{\text{IV}}\text{F}_{16}$  puisque le second, à 3,6 V, correspond au potentiel de décomposition de l'électrolyte. Il peut donc s'agir de la fin des réactions secondaires liées à l'électrolyte. Une forte hystérèse est mesurée entre le processus d'intercalation vers 2,7 V et de désintercalation au-dessus de 4,0 V, s'expliquant par la difficulté pour amorcer l'électroréduction comme dans le cas de  $\text{CeF}_4$ . Il était donc nécessaire de vérifier si les deux processus étaient effectivement liés et donc de confirmer notre hypothèse d'intercalation-désintercalation. A cet effet, le cyclage fût stoppé en oxydation à 3,75 V lors du cinquième cycle c'est-à-dire avant la désintercalation massive. La diminution de l'intensité, mais pas la disparition totale, du pic cathodique à 2,7 V, permet d'affirmer que les pics anodique à 4,2 V et cathodique à 2,7 V sont bien corrélés. Cette coupure à 3,75 V n'empêche pas totalement les processus d'oxydation expliquant la présence de deux pics cathodiques, largement atténués. Du point de vue cinétique, le mode voltampérométrie cyclique est mal adapté pour une quantification du taux de lithium intercalé dans la matrice hôte ( $x$  dans  $\text{Li}_x\text{U}_4\text{F}_{16}$ ). De ce fait, pour approcher la valeur réelle de la capacité électrochimique  $x$ , correspondant au nombre  $x$  d'ions  $\text{Li}^+$  intercalés par motif  $\text{U}_4\text{F}_{16}$  le mode galvanostatique est mieux adapté. Après avoir réalisé 6 cycles en mode voltampérométrie ; la cellule est alors soumise à un courant constant entre deux potentiels limites, 1,5 V en réduction pour éviter l'électroréduction du solvant et 4,2 V en oxydation (au-delà de ce potentiel des problèmes de stabilité de l'électrolyte peuvent apparaître). En mode galvanostatique le potentiel de l'électrode ne change que lorsque les réactions électrochimiques sont achevées permettant une estimation quantitative de  $x$ . La courbe montre que trois ions  $\text{Li}^+$  par unité  $\text{U}_4\text{F}_{16}$  sont intercalés réversiblement (Figure II.22).

D'après la Figure II.22, les courbes galvanostatiques présentent également une forte hystérèse entre les potentiels de désintercalation et d'intercalation en accord avec la voltampérométrie cyclique. Deux plateaux observés, vers 2,5 V et 2,0 V en réduction, peuvent être corrélés à ceux centrés vers 3,7 V et 4,0 V en oxydation. La capacité irréversible  $\Delta x = x_{\text{oxydation}} - x_{\text{réduction}} = 1$  traduit la quantité de courant consommée pour la décomposition de l'électrolyte.

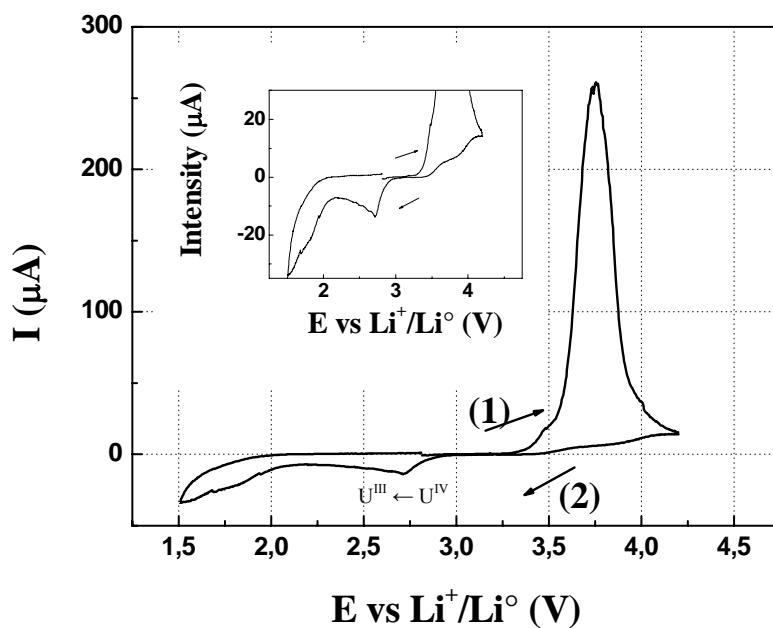


Figure II.20 : Voltampérogramme du premier cycle d'une électrode composite LiU<sub>4</sub>F<sub>16</sub> / PVDF / noir de carbone (86/9/5 % en masse) (électrolyte PC-LiClO<sub>4</sub> 1M).

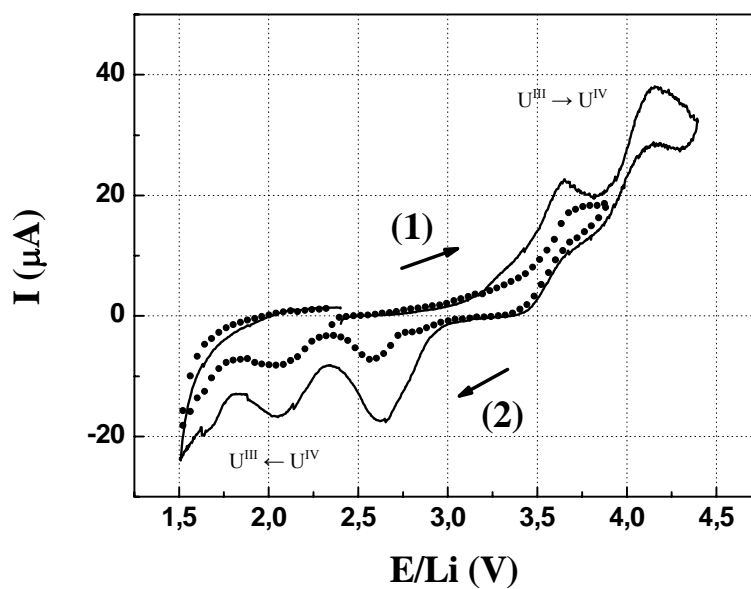


Figure II.21 : Voltampérogrammes du troisième et cinquième cycle d'une électrode composite LiU<sub>4</sub>F<sub>16</sub> / PVDF / noir de carbone (86/9/5 % en masse) (électrolyte PC-LiClO<sub>4</sub> 1M).

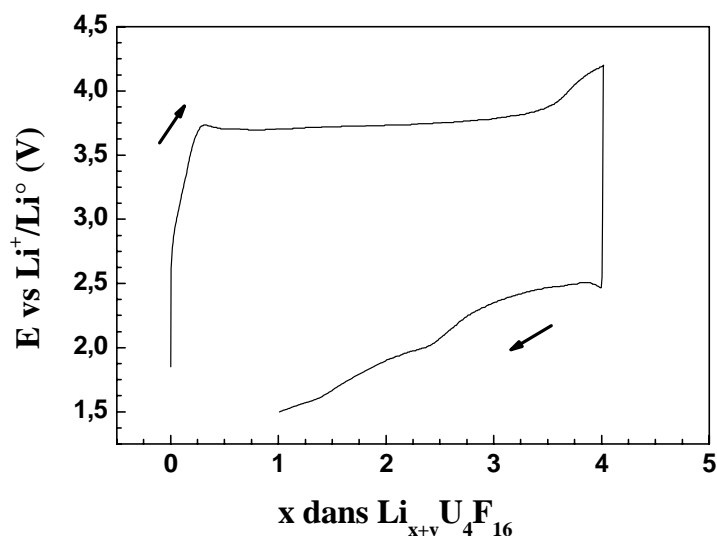


Figure II.22 : Courbes galvanostatiques de  $\text{Li}_{x+y}\text{U}_4\text{F}_{16}$ .

En considérant ces résultats électrochimiques, nous pouvons déduire que le domaine de non-stœchiométrie dans le composé d'intercalation  $\text{Li}_x\text{U}^{\text{III}}_x\text{U}^{\text{IV}}_{4-x}\text{F}_{16}$  est large ; estimée en condition de cyclage galvanostatique la stœchiométrie peut varier entre deux valeurs extrêmes :

- une limite théorique proche de zéro qui correspond à un tétrafluorure d'uranium contenant des traces d'ions lithium en quantité suffisante pour stabiliser la forme quadratique. L'analogie avec la phase  $\text{Li}_{5,5}\text{Ce}_{12}\text{F}_{50}$  suggère que le point limite riche en tétrafluorure n'est pas forcément le tétrafluorure puisque dans ce composé si tous les ions  $\text{Ce}^{3+}$  sont oxydés seulement 3,5 ions  $\text{Li}^+$  par motif  $\text{Ce}_{12}\text{F}_{50}$  sont désintercalés conduisant à un composé  $\text{LiCe}_6\text{F}_{25}$  dans le système binaire  $\text{LiF-CeF}_4$ . Pour le fluorure d'uranium cette limite en désintercalation n'est pas déterminée. La décomposition de l'électrolyte lors du processus électrochimique empêche cette détermination par mesure de la quantité de lithium désintercalé de la phase  $\text{LiU}_4\text{F}_{16}$ . Pour cette détermination, la partie riche en tétrafluorure du système ternaire devrait être minutieusement sondée par réaction à l'état solide.

- trois ions lithium au maximum par motif  $\text{U}_4\text{F}_{16}$  peuvent être intercalés réversiblement dans la matrice hôte pour former un composé de stœchiométrie  $\text{Li}_3\text{U}^{\text{III}}_3\text{U}^{\text{IV}}\text{F}_{16}$ . La réduction des ions tétravalents indique que ces phases sont issues non plus du système binaire  $\text{LiF-UF}_4$  mais du système ternaire  $\text{LiF-UF}_3\text{-UF}_4$  (Figure II.23).

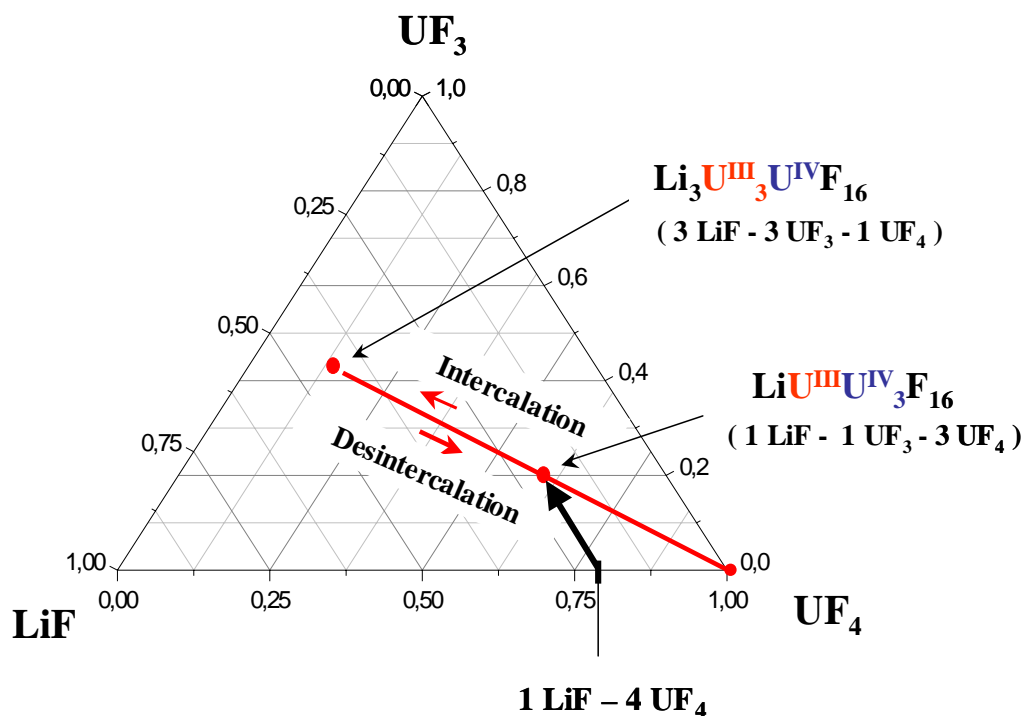


Figure II.23 : Déplacements possibles dans le diagramme ternaire LiF-UF<sub>3</sub>-UF<sub>4</sub> lors de l'intercalation des ions lithium dans le tétrafluorure d'uranium quadratique.

Par ailleurs, les changements du degré d'oxydation des ions uranium en fonction du taux d'intercalation de lithium ont été suivis par RPE. Le composé LiU<sub>4</sub>F<sub>16</sub> initial présente une largeur  $\Delta H_{pp}$  de  $1100 \pm 10$  G (Figure II.24) et un facteur  $g$  de  $2,340 \pm 0,001$ . Une valeur de 2,43 avait déjà été signalée dans la solution solide Ce<sub>0,1</sub>U<sub>0,9</sub>O<sub>2</sub> [35], dans laquelle le signal RPE est attribué aux ions U<sup>3+</sup>. En effet, les ions U<sup>4+</sup>, silencieux en RPE à température ambiante, ne présentent pas de signal malgré leurs deux électrons célibataires (U<sup>4+</sup> (5f<sup>2</sup>)). Donc, l'existence même d'un signal et cette valeur du facteur  $g$  semblable à celle de la solution solide Ce<sub>0,1</sub>U<sub>0,9</sub>O<sub>2</sub>, permettent de confirmer l'existence des ions U<sup>3+</sup> dans Li<sub>x</sub>U<sub>4</sub>F<sub>16</sub>.

Comme pour le tétrafluorure de cérium intercalé, la diminution de largeur  $\Delta H_{pp}$  avec l'élévation de la température indique un accroissement de la mobilité électronique, entre U<sup>3+</sup> et U<sup>4+</sup>, thermiquement activée.

Lorsque le matériau actif est totalement réduit (jusqu'à un potentiel de 1,5 V, Figure II.24), lors du processus d'intercalation des ions Li<sup>+</sup>, un composé noté  $\alpha$  est obtenu. Le signal de ce composé  $\alpha$  présente alors de grandes similitudes avec celui du composé LiU<sub>4</sub>F<sub>16</sub> initial, c'est-



à-dire une largeur  $\Delta H_{pp}$  de  $1100 \pm 10$  G et un facteur  $g$  de 2,34, montrant ainsi la coexistence des ions  $U^{3+}$  et  $U^{4+}$ . Au contraire, dans le cas du composé  $\beta$  obtenu après la désintercalation des ions  $Li^+$  à un potentiel d'oxydation de 4,5 V, l'absence de signal RPE à température ambiante est constatée. Ceci s'explique par le fait que la majorité des ions  $U^{3+}$  ont été oxydés en  $U^{4+}$ . La formation des ions  $U^{5+}$  paramagnétiques de configuration  $5f^1$  est exclue par l'absence de réponse RPE. Le signal de largeur  $10 \pm 0,2$  G a été attribuée au noir de carbone (NC) constituant de l'électrode composite. Quand l'électrode de travail est partiellement oxydée (réaction stoppée à 3,8 V), le signal RPE du composé noté  $\gamma$  est moins large et moins intense (Figure II.24b) que le signal du composé  $LiU_4F_{16}$  initial. La largeur du signal RPE étant lié aux interactions entre ions paramagnétiques  $U^{3+}$ , la diminution de la densité des ions  $U^{3+}$  (c'est-à-dire une dilution par les ions  $U^{4+}$ ), explique le rétrécissement observé lorsqu'on compare le fluorure initial à celui des intercalés puisque une partie des ions  $U^{3+}$  a été oxydée. Le suivi de la variation du degré d'oxydation de l'uranium par RPE lors du processus d'intercalation (ou de désintercalation) du lithium constitue une nouvelle preuve de l'existence de la valence mixte dans le composé  $LiU_4F_{16}$ .

Lorsque la structure du matériau hôte présente des canaux ouverts, la diffusion des ions  $Li^+$  est favorisée, permettant ainsi l'intercalation ou la désintercalation de ces ions. Ces processus se réalisent par le remplissage ou l'appauvrissement des canaux en ions lithium, pour compenser les variations de charges induites par la réduction ou l'oxydation des ions uranium au cours de l'intercalation. Par rapport à ces résultats, nous avons donc cherché à savoir si la matrice de tétrafluorure d'uranium pouvait, elle aussi, accueillir les ions lithium, en d'autres termes, si le tétrafluorure  $UF_4$  pouvait constituer une matrice hôte pour l'intercalation.

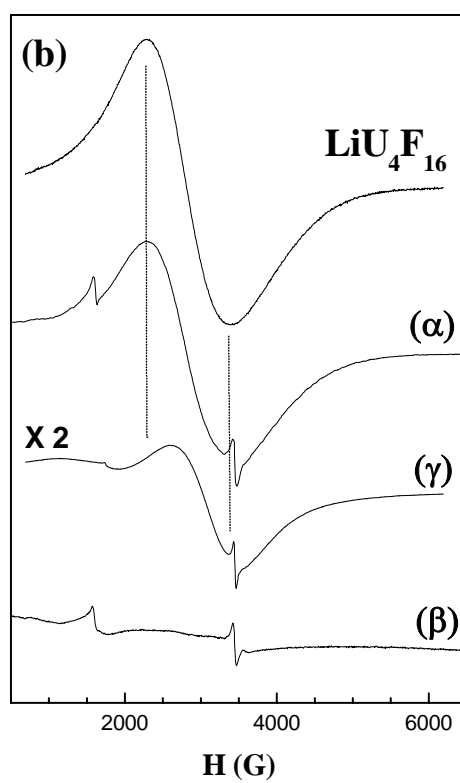
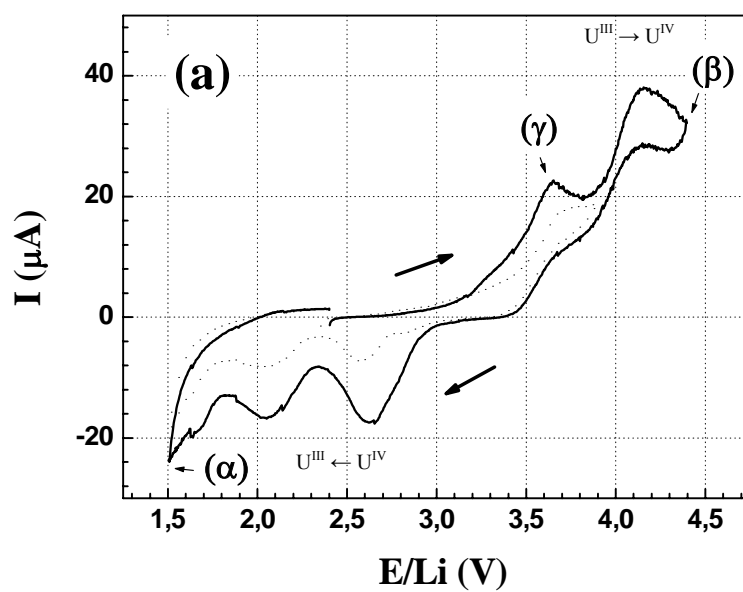


Figure II.24 : (a) Voltampérogramme de  $\text{LiU}_4\text{F}_{16}$  et (b) spectres RPE de  $\text{LiU}_4\text{F}_{16}$ ,  $\text{LiU}_4\text{F}_{16}$  réduit (α),  $\text{LiU}_4\text{F}_{16}$  oxydé à 3,72 V (γ) et à 4,4 V (β).

### III-2-2 Cas du composé UF<sub>4</sub>

#### III-2-2-1 Insertion par voie électrochimique

Dans le cas du tétrafluorure UF<sub>4</sub>, un courant négatif est d'abord appliqué, afin de réduire les ions U<sup>4+</sup> en U<sup>3+</sup>, pour ainsi intercaler les ions Li<sup>+</sup> dans la matrice fluorée. Dans ce cas, la matrice de départ ne possédant pas de lithium, le sens de balayage en potentiel s'avère important. Ainsi, un départ en réduction fait apparaître un pic cathodique centré à environ à 2,7 V puis un pic anodique vers 4,1 V (Figure II.25). Par contre avec un départ en oxydation, le pic à 4,1 V est absent, ce qui montre que celui-ci est bien lié à la désintercalation des ions Li<sup>+</sup> de la matrice hôte (Figure II.25). En outre, au début du cyclage, l'oxydation observée à 3,6 V est insensible au courant appliqué initialement, positif ou négatif ; elle ne peut donc pas être liée à un processus de désintercalation du lithium confirmant notre attribution initiale de ce pic anodique aux mécanismes irréversibles de décomposition de l'électrolyte.

Avec un départ en oxydation, deux cycles s'avèrent nécessaires pour équilibrer le potentiel d'intercalation : le pic cathodique, centré à 2,0 V au premier cycle, se déplace jusqu'à 2,6 V au second. Un tel phénomène, déjà observé dans le cas de LiU<sub>4</sub>F<sub>16</sub>, lors de la première désintercalation des ions Li<sup>+</sup>, est dû à la difficulté à amorcer l'électroréduction.

Au regard de ces résultats, le tétrafluorure UF<sub>4</sub> et le composé LiU<sub>4</sub>F<sub>16</sub> présentent un comportement électrochimique proche. D'une part, le pic associé à la décomposition de l'électrolyte disparaît totalement après le quatrième cycle après s'être atténué très fortement dès le second cycle, et d'autre part, les processus d'intercalation et de désintercalation ont lieu dans le même domaine de potentiels.

Par contre, la différence entre les potentiels des deux pics de réduction de UF<sub>4</sub> ( $\Delta E = 0,3$  V) est inférieure à celle de LiU<sub>4</sub>F<sub>16</sub> ( $\Delta E = 0,7$  V), mettant en évidence une cinétique différente. La capacité réversible  $y$ , mesurée en mode galvanostatique, (formant Li <sub>$y$</sub> U<sup>III</sup> <sub>$y$</sub> U<sup>IV</sup><sub>4- $y$</sub> F<sub>16</sub>) décroît de 2,08 à 1,08 du second au dixième cycle respectivement. Ces capacités sont calculées à partir des courbes de réduction à cause de la décomposition de l'électrolyte qui modifie les valeurs des capacités d'oxydation.

En d'autres termes, deux ions Li<sup>+</sup> ont été intercalés par unité U<sub>4</sub>F<sub>16</sub> ce qui conduit à la composition Li<sub>2</sub>U<sup>III</sup><sub>2</sub>U<sup>IV</sup><sub>2</sub>F<sub>16</sub>. Le composé issu de l'électroréduction de UF<sub>4</sub> jusqu'à 1,5 V présente un signal large et anisotrope en RPE ( $\Delta H_{pp}$  de  $1100 \pm 10$  G et  $g = 2,34$ ) (Figure II.26), contrairement au composé oxydé (à 4,4 V) où les ions U<sup>4+</sup>, silencieux en RPE sont prédominants. Ces mesures mettent clairement en évidence, d'une part la formation de la

valence mixte par intercalation d'ions  $\text{Li}^+$  dans le tétrafluorure d'uranium et, d'autre part, les similitudes entre les composés d'intercalation obtenus à partir de  $\text{LiU}_4\text{F}_{16}$  et  $\text{UF}_4$ .

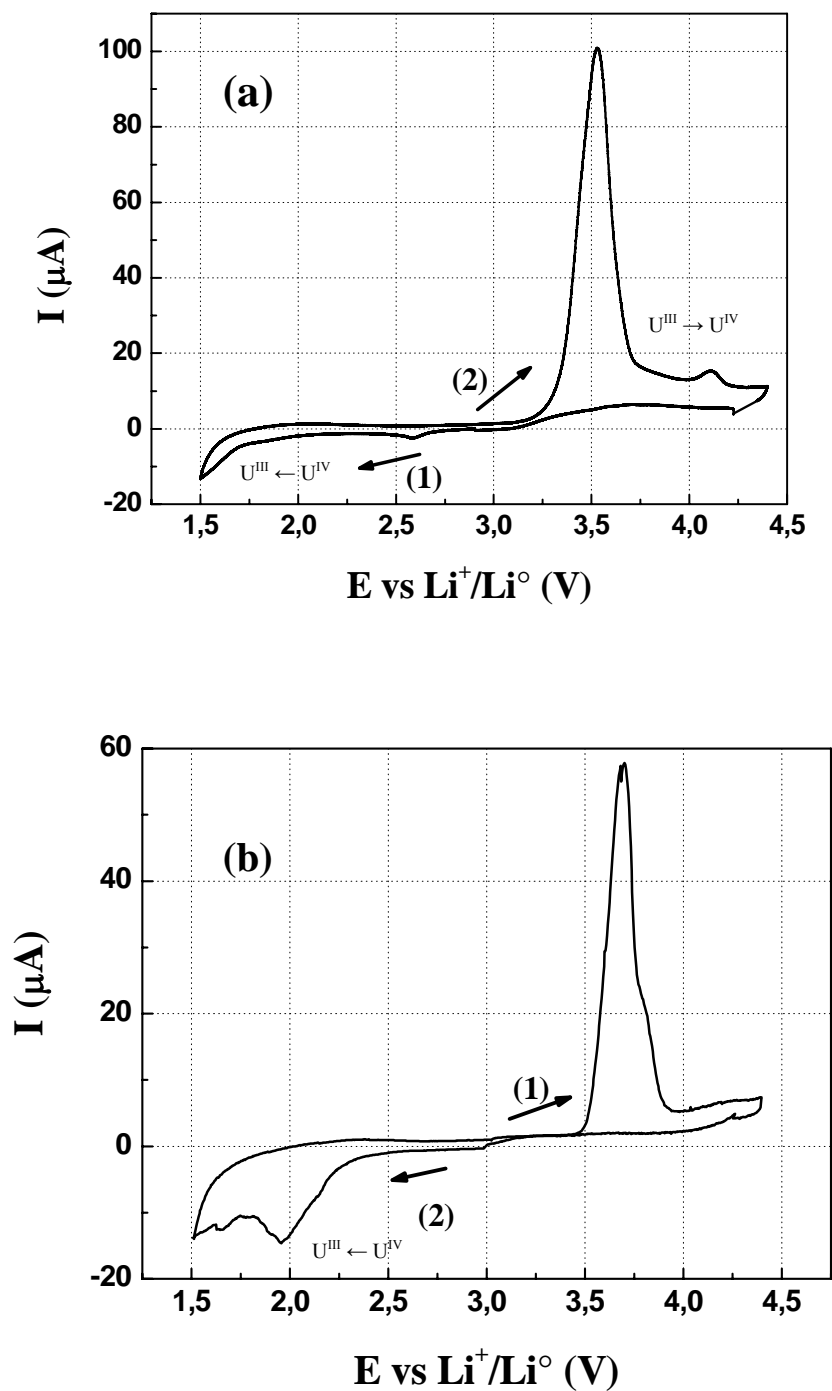
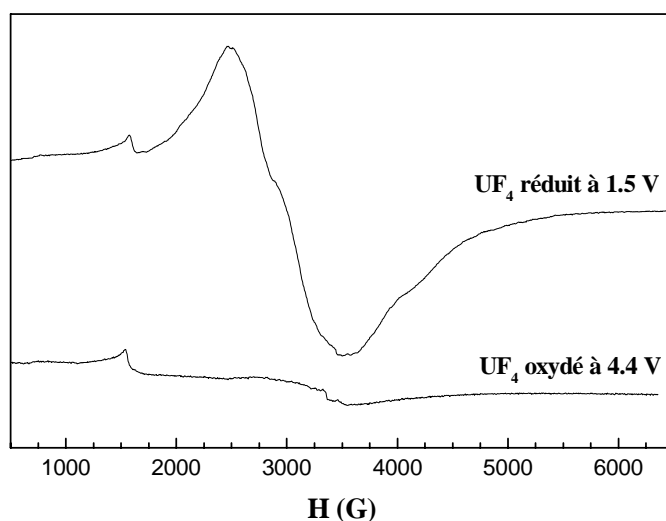


Figure II.25 : Voltampérogrammes du premier cycle : (a) départ en réduction, (b) départ en oxydation d'une électrode composite  $\text{UF}_4$ /liant PVDF /noir de carbone (86/9/5 % en masse) (électrolyte  $\text{PC-LiClO}_4$  1M).



**Figure II.26 : Spectres RPE de : (a)  $\text{UF}_4$  réduit (présence de  $\text{UF}_3$  et (b)  $\text{UF}_4$  oxydé à température ambiante.**

L'intercalation ou la désintercalation électrochimique des ions  $\text{Li}^+$  dans  $\text{UF}_4$  monoclinique est donc également possible mais ce processus électrochimique semble nécessiter non seulement une réduction des ions  $\text{U}^{4+}$  en  $\text{U}^{3+}$  mais aussi, contrairement à  $\text{Li}_x\text{U}_4\text{F}_{16}$ , un réarrangement structural au sein de la matrice hôte ce qui peut conduire à l'obtention d'une nouvelle variété de tétrafluorure quadratique  $\text{UF}_4$  différente de la forme  $\alpha\text{-ZrF}_4$  quadratique [36].

### **III-3 Intercalation des ions lithium dans $\text{LiTh}_4\text{F}_{16}$**

#### **III-3-1 Echange ionique**

Compte tenu de l'échange possible des ions lithium par des molécules d'eau dans les canaux ouverts, signalé par Cousson et al. [12] qui conduit à l'obtention du composé  $\text{Th}_6\text{F}_{24}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , nous avons cherché à vérifier cet échange ionique pour le composé  $\text{LiTh}_4\text{F}_{16}$ . Pour cela, ce composé fut agité dans l'eau bouillante pendant deux heures. L'échange a été suivi par RMN du proton et du lithium en rotation à l'angle magique (vitesse de rotation 10 KHz) (Figure II.27 et Figure II.28). Par ailleurs, il faut noter que, si le degré d'oxydation + 4 est obtenu de manière exclusive en phase liquide, la présence de  $\text{Th}^{3+}$  a été signalée à

plusieurs reprises dans l'état solide [37, 38]. Pour l'étude RMN, la phase au thorium a été choisie car cet élément entraîne moins de perturbations dues au paramagnétisme.

Il faut tout d'abord noter qu'aucune modification structurale n'a été observée par DRX après hydratation du composé. La perte en ions lithium est confirmée par la diminution de la surface du pic unique en RMN du lithium ( $\delta = 0$  ppm) après hydratation. Les largeurs à mi-hauteur de la résonance pour  $\text{LiTh}_4\text{F}_{16}$  et pour le composé obtenu après hydratation de formule  $\text{Li}_{1-x}\text{Th}_4\text{F}_{16,y}\text{H}_2\text{O}$  (les coefficients  $x$  et  $y$  ne sont pas obligatoirement égaux) sont assez élevées, égales à 8,6 et 10 ppm (2580 et 3000 Hz), respectivement, traduisant une mobilité limitée du lithium dans la porosité ouverte. L'augmentation de cette largeur indique que la présence de molécules d'eau dans les canaux entrave la mobilité des ions lithium. Alors que dans le composé fraîchement préparé la teneur en proton est très faible (la bande large observée correspond en grande partie au signal de la sonde à vide mais on distingue néanmoins un épaulement à 10 ppm et les bandes de rotation associées des protons de la phase hydratée), l'hydratation induit une augmentation importante de celle-ci (Figure II.28).

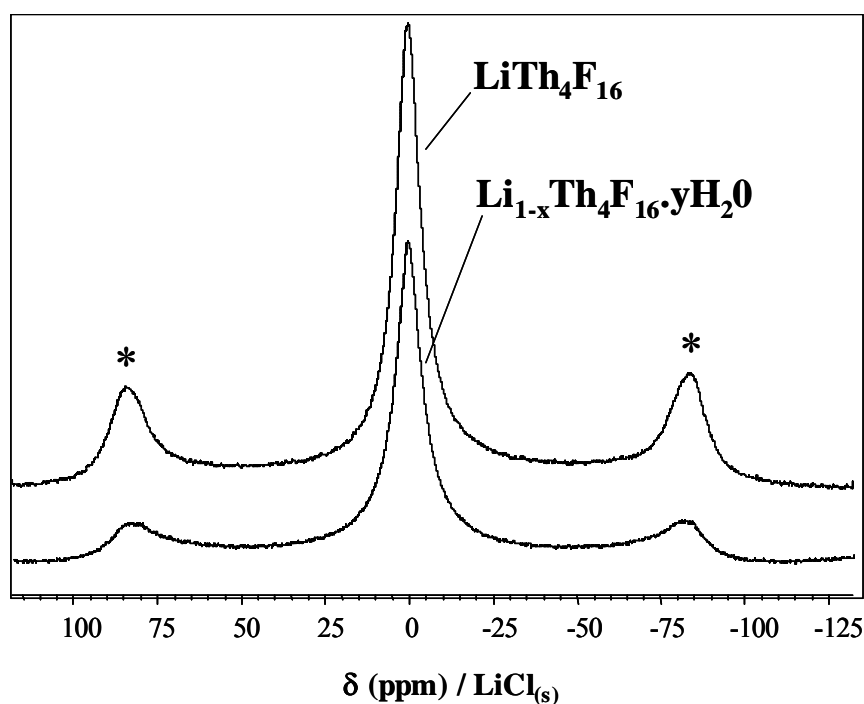


Figure II.27 : Spectres  $^7\text{Li}$ -RMN de  $\text{LiTh}_4\text{F}_{16}$  et  $\text{Li}_{1-x}\text{Th}_4\text{F}_{16,y}\text{H}_2\text{O}$  après hydratation (vitesse de rotation 10 KHz)

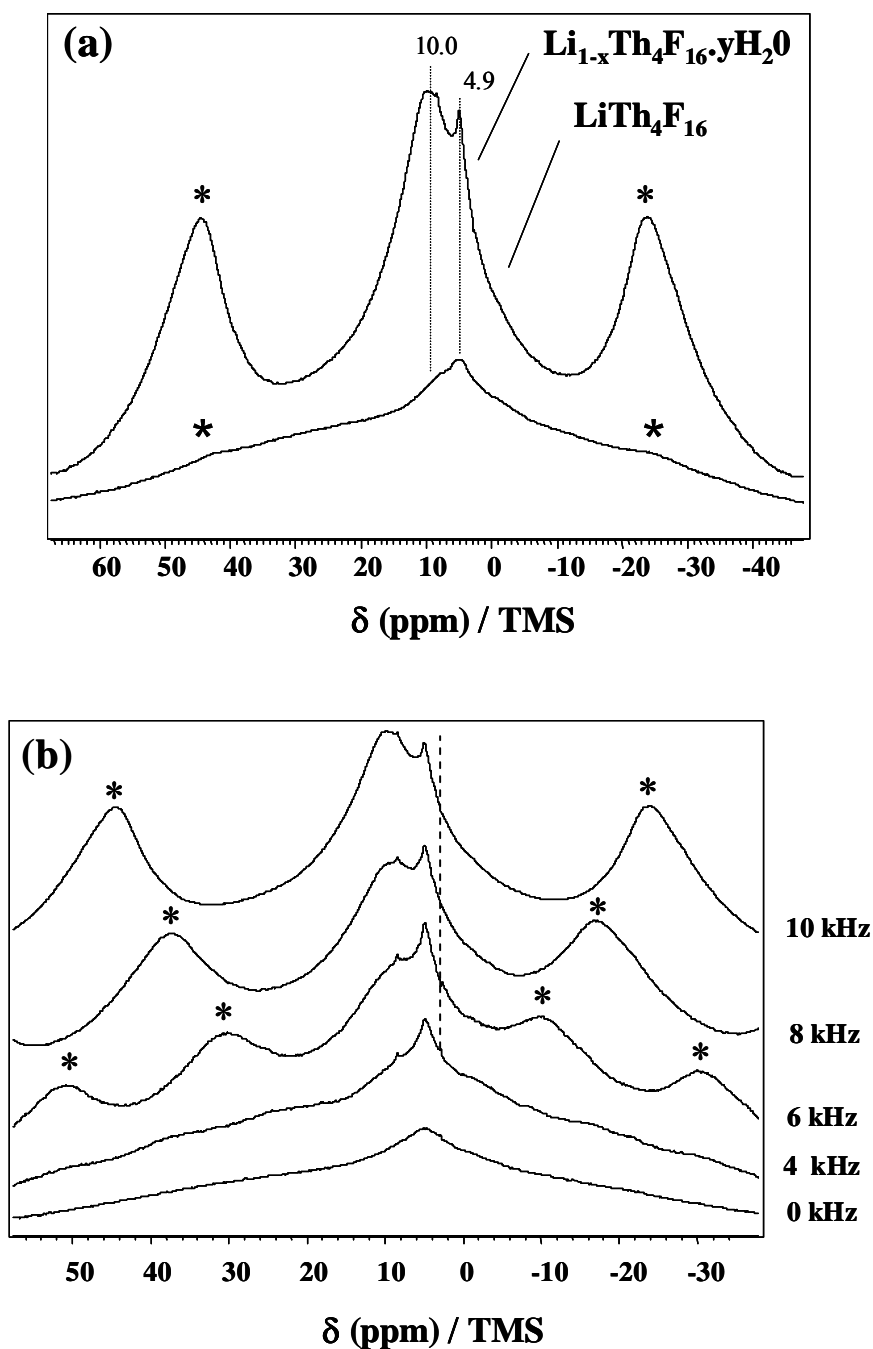


Figure II.28 : (a) Spectres  $^1\text{H}$ -RMN de  $\text{LiTh}_4\text{F}_{16}$  et  $\text{Li}_{1-x}\text{Th}_4\text{F}_{16} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  à 10 KHz et (b) effet de la vitesse de rotation sur les spectres du composé hydraté.

La rotation à l'angle magique n'est efficace que sur les noyaux responsables du signal large à 10 ppm indiquant que ces protons possèdent un environnement ordonné (cette condition est nécessaire pour que le couplage dipolaire entre proton soit moyenné en MAS). Ceux-ci sont donc certainement localisés dans la porosité ouverte de la phase hydratée  $\text{Li}_{1-x}\text{Th}_4\text{F}_{16} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  en substitution d'une partie des ions lithium. L'hypothèse que cet échange

$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Li}^+$ , avec oxydation des ions  $\text{Th}^{3+}$ , se soit produit dans le composé  $\text{Th}_6\text{F}_{24}\cdot\text{H}_2\text{O}$  préalablement à la caractérisation structurale est vérifiée (dans ce cas  $x \approx y \approx 1$ ). En outre cette phase contenait certainement des traces d'ions lithium dans les canaux pour maintenir la structure quadratique. Compte tenu des résultats obtenus, nous avons envisagé l'intercalation électrochimique, dans le but de confirmer l'hypothèse selon laquelle le thorium dans le composé  $\text{LiTh}_4\text{F}_{16}$  serait présent aux deux degrés d'oxydation + 3 et + 4.

### III-3-2 Intercalation électrochimique

La caractérisation électrochimique de la matrice  $\text{LiTh}_4\text{F}_{16}$  montre que ce fluorure adopte un comportement similaire à celui de  $\text{LiU}_4\text{F}_{16}$ . La réduction partielle du tétrafluorure dans nos conditions de synthèse induit la transition d'un système binaire vers un système ternaire, les seuls composés susceptibles de se former dans ce domaine de composition riche en tétrafluorure étant des composés présentant la valence mixte  $\text{Th}^{\text{III}}/\text{Th}^{\text{IV}}$ . L'étude RPE du composé  $\text{LiTh}_4\text{F}_{16}$  confirme l'existence de la valence mixte  $\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{IV}}$  par les signaux observés, de largeur importante ( $\Delta H_{\text{pp}} \approx 2000$  G) dus aux ions  $\text{Th}^{3+}$  ( $6d^1$ ) et non aux ions tétravalents ( $6d^0$ ). Comme pour la phase à l'uranium la variation thermique de la largeur de raies est caractéristique d'une mobilité électronique thermiquement activée (Figure II.29) ; celle-ci est assurée par sauts électroniques entre les ions  $\text{Th}^{3+}$  et  $\text{Th}^{4+}$ .

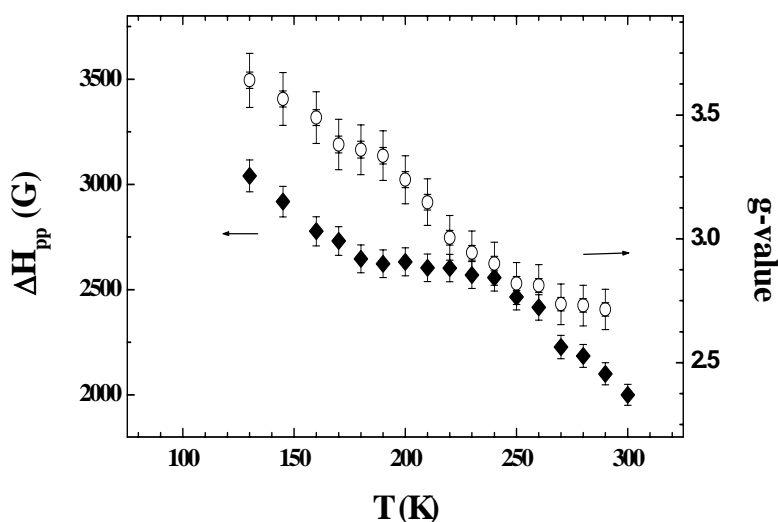


Figure II.29 : Variation thermique des paramètres du signal RPE de  $\text{LiTh}_4\text{F}_{16}$  en l'occurrence du facteur g et de la largeur des raies à mi-hauteur  $\Delta H_{\text{pp}}$ .



Le composé  $\text{LiTh}_4\text{F}_{16}$  présente un comportement similaire à  $\text{LiU}_4\text{F}_{16}$  lors de l'intercalation électrochimique des ions lithium. Néanmoins, l'hystérèse entre les courbes d'intercalation et de désintercalation est moins étendue que pour la phase à l'uranium ( $\Delta E_{\text{LiU}_4\text{F}_{16}} = E_{\text{oxydation}} - E_{\text{réduction}} = 1,4 \text{ V}$ ). D'après la Figure II.30 obtenue en mode voltampérométrie cyclique, lors du deuxième cycle la réduction des ions  $\text{Th}^{4+}$  en  $\text{Th}^{3+}$  se produisant vers 2,2 V entraîne le processus d'intercalation du lithium. L'oxydation associée liée au processus de désintercalation se produit vers 2,8 V. Un apport énergétique, d'autant plus important que la matrice est riche en tétrafluorure, est nécessaire pour induire les processus d'intercalation et de désintercalation justifiant le déplacement des pics cathodique et anodique vers les bas et hauts potentiels, respectivement. En effet, ces réactions impliquent des réarrangements structuraux pour accommoder les ions lithium et le changement d'oxydation de l'élément actif. Le pic anodique intense, centré à 3,4 V, a été attribué comme dans le cas de  $\text{LiU}_4\text{F}_{16}$  à la décomposition irréversible de l'électrolyte PC- $\text{LiClO}_4$  à la surface du matériau actif.

A l'exception du composé  $\text{LiTh}_4\text{F}_{16}$ , les fluorures à valence mixte  $\text{LiM}_4\text{F}_{16}$  présentent une coloration intense, vert foncé et brun-rouge pour les phases à l'uranium et au cérium, respectivement. Selon la classification établie par Day et Robin [39] en fonction des propriétés optiques, électriques et magnétiques des composés à valences mixtes, les couleurs de ces deux fluorures uranium et cérium les placeraient dans la seconde classe. Contrairement à la première classe, dans laquelle les ions présents à deux degrés d'oxydation occupent des sites distincts excluant le transfert d'intervalence dans le visible, l'environnement de ces ions est identique dans la seconde classe. Des transferts d'intervalence produisent une absorption dans le visible induisant une coloration intense qui masque celle des ions ; les couleurs des solides ne correspondent pas uniquement à la somme des couleurs de leurs constituants.

Une ambiguïté peut subsister quant à l'appartenance de ces fluorures à valence mixte à la troisième classe, dans laquelle les ions occupent également un site cristallographique commun. Deux cas peuvent se produire selon la localisation des électrons :

- dans des clusters, la coloration forte est alors liée aux transferts d'intervalence dans le visible.

- dans un réseau infini, le seuil d'absorption se situe dans le proche infrarouge, les solides sont alors opaques, de couleur bleu foncé et présentent un éclat métallique.

Les classes II et III se différencient par le coefficient de partage entre les fonctions d'onde des électrons de valence qui est supérieur pour la classe III.

L'absence de cluster dans les structures de  $\text{LiU}_4\text{F}_{16}$  et  $\text{LiCe}_4\text{F}_{16}$  positionnerait ces composés à valence mixte dans la classe II.

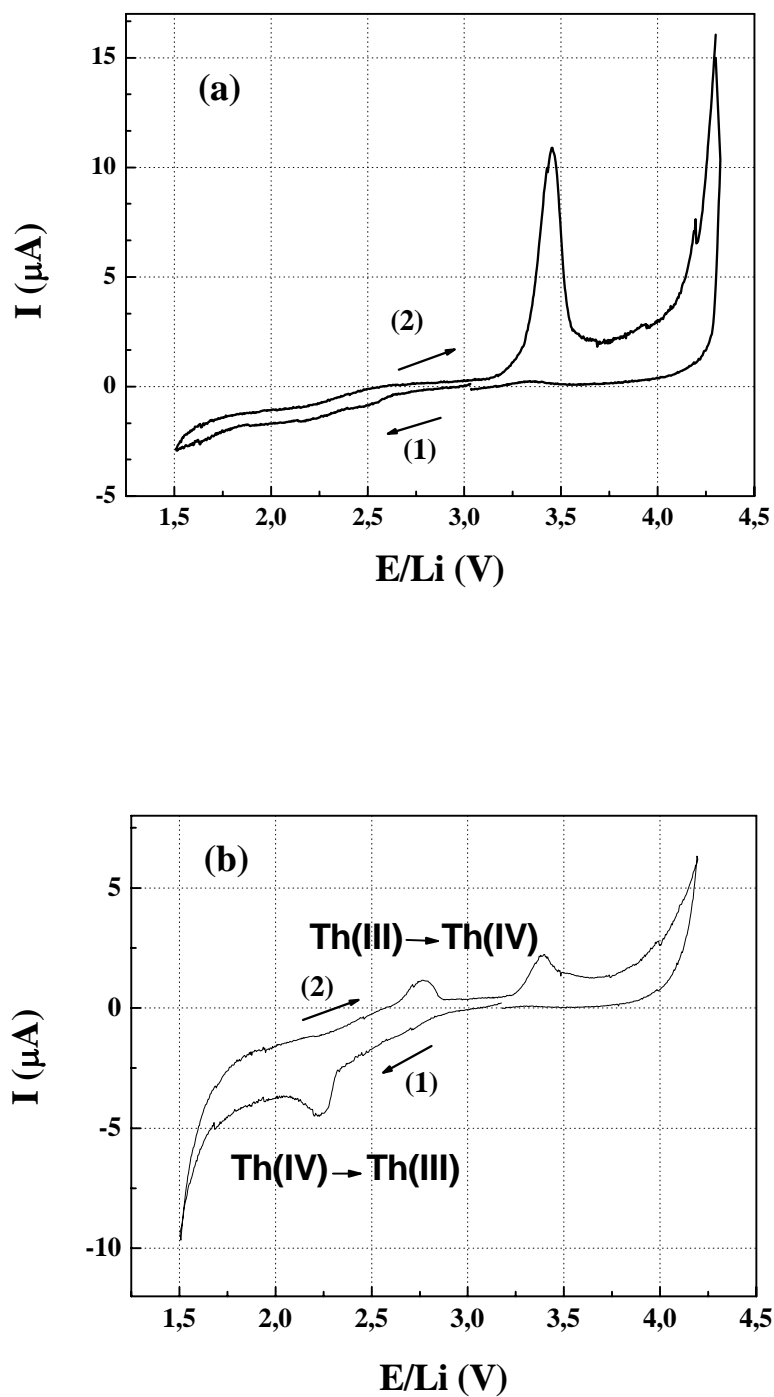


Figure II.30 : Voltampérogrammes de premier (a) et second cycle (b) d'une électrode composite  $\text{LiTh}_4\text{F}_{16}$  / liant PVDF / noir de carbone (86/9/5 % en masse) (électrolyte PC- $\text{LiClO}_4$  1M).

### III-4 Intercalation des ions lithium dans le tétrafluorure de terbium

Les résultats obtenus sur les fluorures d'uranium, de thorium et de cérium ont montré des similitudes avec les fluoroterbates concernant l'apparition de la valence mixte  $M^{III}/M^{IV}$  ( $M = Ce, U, Th, Tb$ ) en présence d'un élément alcalin. C'est ainsi que nous avons aussi envisagé d'induire la valence mixte dans le tétrafluorure de terbium par l'intercalation d'ions lithium. De ce fait, les mêmes conditions d'intercalation ont donc été appliquées à  $TbF_4$ , en l'occurrence l'intercalation par voies chimique et électrochimique.

#### III-4-1 Intercalation électrochimique des ions lithium dans $TbF_4$

Dans les mêmes conditions que précédemment (cas de  $CeF_4$ ) et pour optimiser les conditions d'intercalation des ions lithium dans la matrice hôte  $TbF_4$ , nous avons effectué les expériences à 60°C.

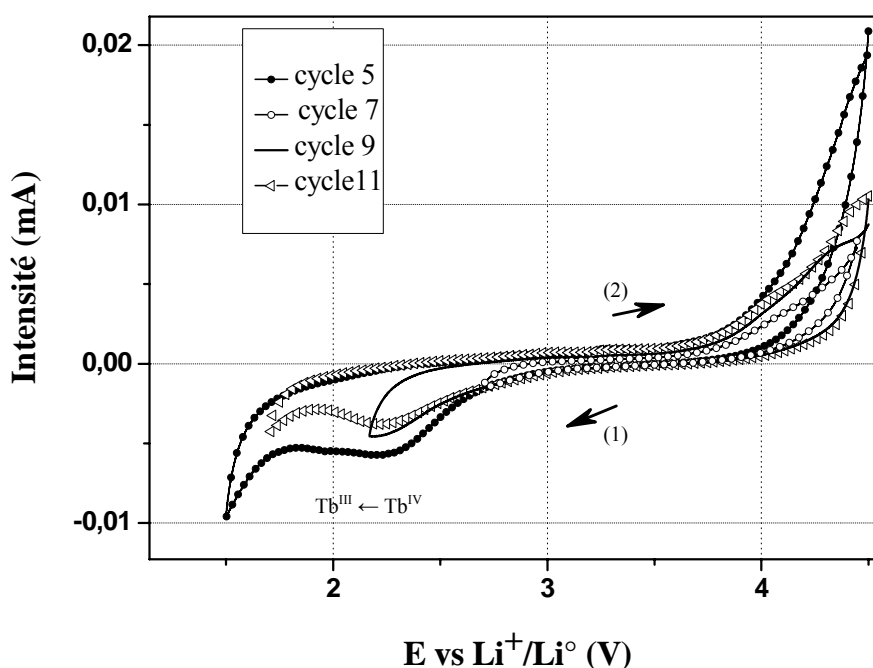


Figure II.31 : Intercalation des ions lithium dans  $TbF_4$  par voltampérométrie cyclique.

A cette température, l'intercalation des ions lithium requiert quatre cycles pour être initiée. Un certain temps d'équilibre ou d'activation est donc nécessaire. A partir du 5<sup>ème</sup> cycle (Figure II.31), un pic cathodique au potentiel de 2,24 V apparaît et persiste pour les cycles

suivants. Le taux  $x$  d'intercalation électrochimique de lithium, calculé en considérant la quantité de courant échangée (aire sous la vague cathodique), est égal à 0,06, correspondant à une composition  $\text{Li}_{0,06}\text{Tb}^{\text{III}}_{0,06}\text{Tb}^{\text{IV}}_{0,94}\text{F}_4$ .

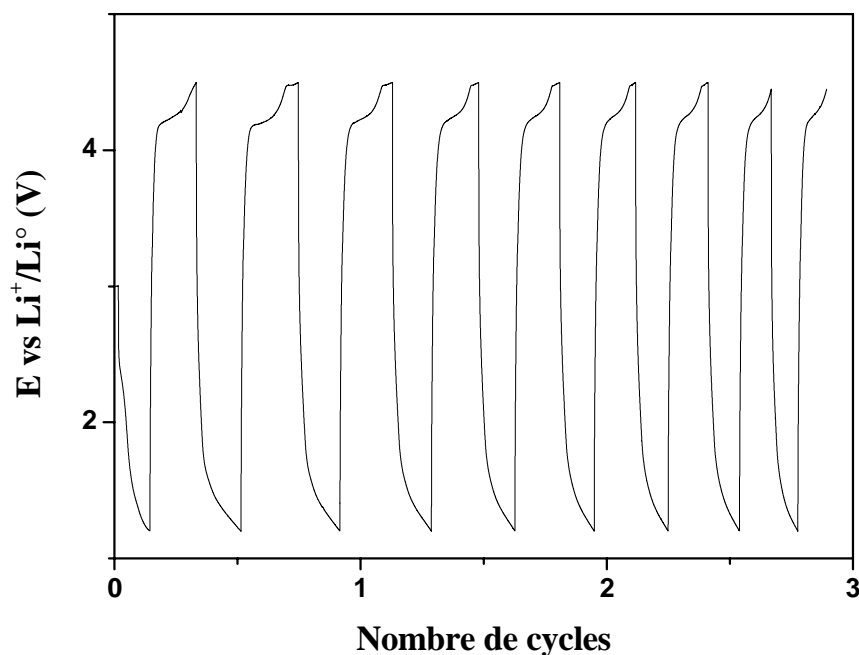
Afin de mettre en évidence la relation entre les pics de réduction et d'oxydation, la réaction a été stoppée à différents potentiels en réduction en particulier à 2,7, 2,20 et 1,7 V correspondant aux cycles 7, 9 et 11. Le potentiel d'arrêt en réduction influence la courbe d'oxydation car lorsqu'il diminue l'intensité du pic anodique à 4,3 V décroît. Ceci confirme que les phénomènes de réduction et d'oxydation sont liés. Pour des potentiels inférieurs à 2,2 V, un pic d'intercalation apparaît à partir du 11<sup>ème</sup> cycle. De même, l'intensité des pics d'intercalation diminue en fonction du nombre de cycles indiquant que le taux limite d'intercalation de lithium est atteint et/ou un vieillissement des constituants de la pile. Il faut noter que la réversibilité des processus d'intercalation-désintercalation est limitée puisque la quantité de courant en réduction est systématiquement supérieure à celle en oxydation. En d'autres termes, les ions lithium intercalés ne sont pas totalement extraits de la structure hôte conduisant avec le cyclage à une accumulation de ces ions dans le fluorure à valence mixte.

Le mode galvanostatique permet de confirmer et d'optimiser les résultats obtenus en voltampérométrie cyclique pour déterminer le taux  $x$  d'ions lithium intercalés dans le composé  $\text{Li}_x\text{Tb}^{\text{III}}_x\text{Tb}^{\text{IV}}_{1-x}\text{F}_4$ . Ainsi après plusieurs cycles obtenus en voltampérométrie cyclique, le mode galvanostatique est amorcé par un courant de réduction jusqu'à atteindre un potentiel limite de 1,20 V, puis un courant d'oxydation a été imposé jusqu'à 4,5 V. Le premier cycle présente un temps de réduction faible. Ce temps est le reflet, d'une part, de la quantité importante d'ions lithium stockés dans la matrice en mode voltampérométrie cyclique et, d'autre part, de la faible réversibilité dans ces conditions de cyclage (Figure II.32). Le produit était "saturé" en lithium avant cette première réduction galvanostatique.

Au cours de l'oxydation, un premier palier lié au phénomène de désintercalation apparaît à 4,18 V correspondant au départ d'ions lithium de la matrice  $\text{Li}_x\text{Tb}^{\text{III}}_x\text{Tb}^{\text{IV}}_{1-x}\text{F}_4$  et à l'oxydation  $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{4+}$ . Le second palier apparaissant à 4,47 V, est attribué à la dégradation de l'électrolyte.

La Figure II.33 présente les taux d'intercalation et désintercalation en fonction du nombre de cycles. Le taux de désintercalation est systématiquement supérieur à celui d'intercalation jusqu'au 7<sup>ème</sup> cycle. Il semblerait que le taux de désintercalation soit surévalué puisqu'il inclue la quantité de courant consommée pour la décomposition de l'électrolyte.

Afin de valider cette hypothèse, à partir du 8<sup>ème</sup> cycle, le potentiel limite d'oxydation a été abaissé de 4,50 V à 4,45 V afin d'éviter le second plateau lié à cette dégradation.



**Figure II.32 : Intercalation des ions  $\text{Li}^+$  dans  $\text{TbF}_4$  en mode galvanostatique après cyclage en voltampérométrie**

L'inversion de l'ordre des taux d'intercalation et de désintercalation alors observé (Figure II.33) confirme qu'en empêchant la décomposition de l'électrolyte, consommatrice de courant et d'ions lithium, les quantités d'ions  $\text{Li}^+$  intercalées puis désintercalées sont proches (légèrement supérieures en intercalation).

Le mode galvanostatique permet de confirmer le mécanisme d'intercalation-désintercalation envisagé par voltampérométrie cyclique et de quantifier le nombre  $x$  maximum des ions lithium intercalés dans la matrice. Le cycle 3 présente le taux de réduction le plus élevé indiquant que 0,18 ions lithium sont intercalés par  $\text{TbF}_4$  correspondant à une formulation de type  $\text{Li}_{0,18}\text{Tb}^{\text{III}}_{0,18}\text{Tb}^{\text{IV}}_{0,82}\text{F}_4$ .

Le produit d'intercalation obtenu par voie électrochimique a été récupéré dans la boîte à gants après le cyclage en mode galvanostatique avec un arrêt en fin de réduction. Après séchage et broyage, il a été caractérisé par DRX (Figure II.34) permettant ainsi d'observer l'évolution de la réaction.

Le diffractogramme du composé  $\text{Li}_x\text{Tb}^{\text{III}}_x\text{Tb}^{\text{IV}}_{1-x}\text{F}_4$  présente un rapport signal sur bruit très faible. Ceci peut s'expliquer en partie par la quantité insuffisante de produit. En outre la présence de noir de carbone et de PVDF dans le mélange serait à l'origine d'un fond amorphe

sur le diffractogramme. Enfin, une faible cristallinité du composé  $\text{Li}_x\text{Tb}^{\text{III}}\text{Tb}^{\text{IV}}_{1-x}\text{F}_4$  peut être la conséquence d'un changement structural incomplet au sein de la matrice, par ailleurs confirmé par l'évolution des diffractogrammes par rapport à celui du tétrafluorure de départ.

Une autre méthode d'intercalation a été employée : la voie chimique par réaction avec le butyllithium. Les produits d'intercalation obtenus par les deux voies seront comparés.

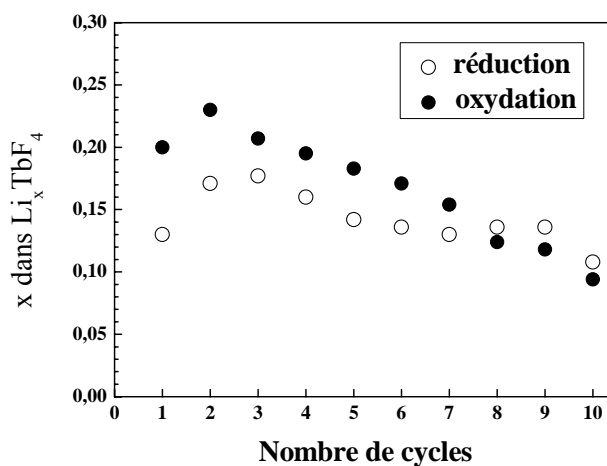


Figure II.33 : Taux d'intercalation et de désintercalation en fonction du nombre de cycles.

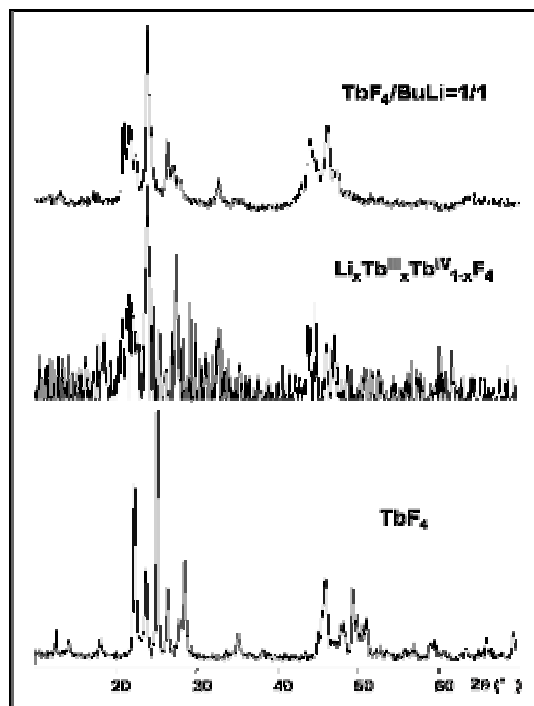


Figure II.34 : Diffractogrammes des produits d'intercalation obtenus par voies électrochimique et chimique et le tétrafluorure de départ  $\text{TbF}_4$ .

III-4-2 Intercalation chimique des ions lithium dans  $\text{TbF}_4$ 

Les différents composés obtenus à partir des mélanges possédant des proportions molaires de  $\text{BuLi}$  et  $\text{TbF}_4$  variables ( $\text{TbF}_4/\text{BuLi} = 2/1, 1/1$  et  $1/6$ ) présentent des diffractogrammes similaires (Figure II.35). En comparant leurs diffractogrammes on constate que ces composés diffèrent non seulement des phases signalées dans le système binaire  $\text{LiF-TbF}_4$ , en l'occurrence  $\text{Li}_2\text{TbF}_6$  [40] et  $\text{Li}_4\text{TbF}_8$  [41] mais aussi de l'unique phase  $\text{LiTbF}_4$  [42] répertoriée dans le système binaire  $\text{LiF-TbF}_3$ .

Des pics larges entre  $20^\circ$  et  $30^\circ$  en  $2\theta$  dus à une phase mal cristallisée sont observés sur les diffractogrammes des produits synthétisés. En effet, du fait de son fort pouvoir réducteur, le  $\text{BuLi}$  provoque un désordre structural lors de la réaction. De plus, l'accommodation des ions lithium au sein de la matrice entraîne des réarrangements structuraux qui peuvent aussi engendrer ce désordre structural. L'analyse des diffractogrammes révèle la formation d'une nouvelle phase, de formulation  $\text{Li}_x\text{Tb}^{\text{III}}_x\text{Tb}^{\text{IV}}_{1-x}\text{F}_4$ , par insertion de lithium dans la matrice  $\text{TbF}_4$  suite à une réduction partielle  $\text{Tb}^{4+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ .

La proportion de  $\text{BuLi}$  joue un rôle important dans l'avancement de la réaction et sur le taux de cristallinité du produit synthétisé (Tableau II.7). Le composé issu du mélange  $\text{TbF}_4/\text{BuLi} = 2/1$  présente un taux de cristallinité très faible par rapport à celui où le  $\text{BuLi}$  est en excès (rapport  $1/6$  correspondant au diffractogramme le mieux défini). Mais du fait de la présence du  $\text{BuLi}$  en excès, la réaction complète des ions  $\text{Tb}^{4+}$  conduit à la formation d'une phase  $\text{LiTbF}_4$  minoritaire. De ce fait, le meilleur compromis correspond au rapport molaire  $1/1$ .

**Tableau II.7 : Composition des produits résultants pour différents mélanges  $\text{TbF}_4/\text{BuLi}$**

Rapports	Produits
$\text{TbF}_4/\text{BuLi} = 2/1$	$\text{Li}_x\text{Tb}^{\text{III}}_x\text{Tb}^{\text{IV}}_{1-x}\text{F}_4$
$\text{TbF}_4/\text{BuLi} = 1/1$	$\text{Li}_x\text{Tb}^{\text{III}}_x\text{Tb}^{\text{IV}}_{1-x}\text{F}_4$
$\text{TbF}_4/\text{BuLi} = 1/3$	$\text{Li}_x\text{Tb}^{\text{III}}_x\text{Tb}^{\text{IV}}_{1-x}\text{F}_4$
$\text{TbF}_4/\text{BuLi} = 1/6$	$\text{Li}_x\text{Tb}^{\text{III}}_x\text{Tb}^{\text{IV}}_{1-x}\text{F}_4 + \text{LiTbF}_4$

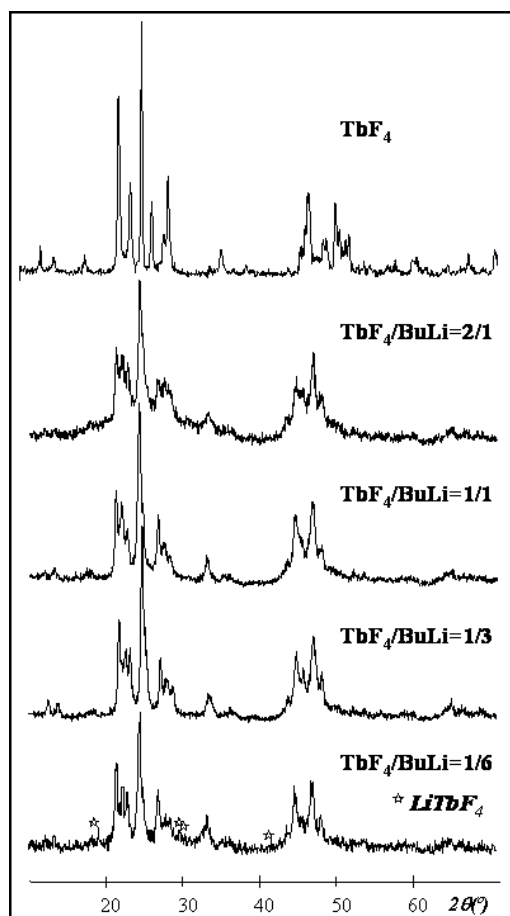


Figure II.35 : Diffractogrammes des composés obtenus par voie chimique avec différents rapports  $\text{TbF}_4/\text{BuLi}$ .

### III-4-3 Caractérisation par résonance paramagnétique électronique (RPE)

Une étude RPE sur ces composés d'intercalation a été menée car elle permet de différencier les deux degrés d'oxydation courants du terbium, + 3 et + 4. La signature de l'ion  $\text{Tb}^{4+}$ , de configuration électronique  $4f^7$  et de terme fondamental singulet  $^8S_{7/2}$ , peut être détecté à température ambiante. Cet ion se caractérise par un signal très large, de quelques centaines de Gauss, et un facteur de Landé proche de 2,000. La dilution des ions  $\text{Tb}^{4+}$  dans une matrice diamagnétique permet de révéler une structure fine constituée de sept signaux; la constante de couplage hyperfin est faible (seulement quelques gauss). Par contre, le spectre de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$ ,



de type non-Kramers ( $4f^8, ^7F_6$ ), n'est observé qu'en dessous de 30 K ; il est caractérisé par des signaux de facteur de Landé  $g = g_{//} \approx 18$ , et larges d'environ 250 G.

La Figure II.36 représente les spectres RPE des composés intercalés correspondant aux rapports molaires  $TbF_4/BuLi$  2/1, 1/1 et 1/6 [43]. Conformément à ce que l'on pouvait attendre, le signal de  $TbF_4$ , enregistré à température ambiante, est intense et large du fait de fortes interactions entre les ions  $Tb^{4+}$ . Son facteur  $g$  est proche de 2,000, en bon accord avec les données de la littérature. Le spectre se caractérise également par une intensité élevée à champ nul (notée ICN); du fait de la largeur des signaux, gênant leur observation, ce paramètre constituera notre principal critère de détection des ions terbium au degré d'oxydation + 4.

Au fur et à mesure que le rapport  $TbF_4/BuLi$  augmente, le profil du spectre subit des modifications dues à la diminution du nombre d'ions  $Tb^{4+}$  dans la matrice remplacés par des ions trivalents issus de l'intercalation. Les interactions  $Tb^{4+}-Tb^{4+}$ , responsables de la largeur du signal, sont alors sensiblement atténuées.

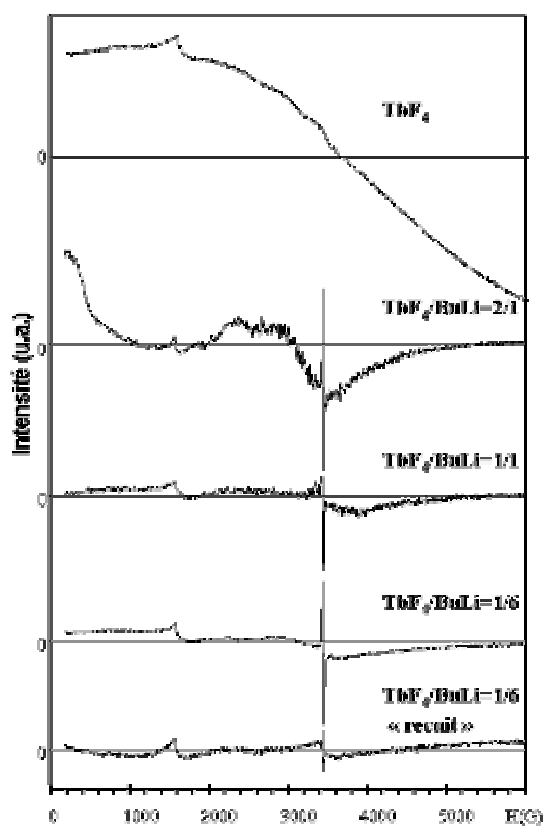


Figure II.36 : Spectres RPE des produits obtenus par intercalation chimique des ions  $Li^+$  dans  $TbF_4$ .

Du fait de sa finesse ( $\Delta H_{pp} = 9,06$  G) et de sa position avec un facteur g proche de 2,003 caractéristique des radicaux organiques, le signal centré à 3300 G est attribué aux résidus de BuLi ou aux produits de sa décomposition. Il faut noter que la résonance à 1500 G est attribuée au verre du tube RPE. Après traitement thermique à 200°C sous vide primaire pour tenter d'améliorer la cristallinité du composé d'intercalation, d'une part le BuLi résiduel et/ou ses produits de décomposition sont quasiment éliminés ou convertis en matériau carboné portant des liaisons pendantes, de facteur g semblable aux radicaux organiques, et d'autre part, les ions tétravalents restants sont totalement réduits en raison de leur instabilité thermique (vérifiée par DRX). Il faut noter que le traitement thermique, initialement assimilable à un "recuit", génère  $\text{LiTbF}_4$  et non  $\text{TbF}_3$  uniquement comme dans le mélange témoin constitué de  $\text{LiF}$  et  $\text{TbF}_4$  (de rapport molaire 1/1). Ce mélange témoin a été traité thermiquement strictement dans les mêmes conditions pour comparaison. La divergence des produits formés montre que les ions lithium étaient intimement incorporés dans la matrice fluorée hôte via la réduction chimique. Cette expérience confirme indirectement l'intercalation chimique de ces ions  $\text{Li}^+$  dans le tétrafluorure  $\text{TbF}_4$ .

### Conclusion

Les résultats obtenus au laboratoire concernant les fluorures de terbium à valence mixte nous ont amené à reprendre l'étude des phases  $\text{LiM}_4\text{F}_{17}$  dans les systèmes binaires  $\text{LiF-MF}_4$  ( $M = \text{Ce, Th et U}$ ) car leurs structures et leurs stoechiométries présentaient une ambiguïté. La reprise des études structurales de ces phases nous a ainsi permis de révéler que celles-ci appartiennent à un domaine d'homogénéité et qu'elles sont en réalité des composés à valence mixte de formule  $\text{Li}_{x+y}\text{M}^{\text{III}}_x\text{M}^{\text{IV}}_{1-x}\text{F}_{4+y}$ . En particulier, la caractérisation structurale du composé au cérium, de formulation  $\text{Li}_{5,5}\text{Ce}_{12}\text{F}_{50}$  a été réalisée : l'enregistrement au synchrotron nous a permis de décrire ce composé dans un système monoclinique avec le groupe d'espace  $\text{P2}_1$ . Nous avons également mis en évidence deux nouveaux procédés de synthèse de ces composés à valence mixte par intercalation électrochimique et chimique des ions  $\text{Li}^+$ . L'intercalation (déintercalation) des ions  $\text{Li}^+$  dans les matrices fluorées  $\text{LiM}_4\text{F}_{16}$  et  $\text{MF}_4$ , favorisée par la structure présentant des canaux ou des interstices s'accompagne d'une réduction partielle de  $\text{M}^{4+}$  en  $\text{M}^{3+}$  (ou l'oxydation de  $\text{M}^{3+}$  en  $\text{M}^{4+}$ ). L'intercalation par voie électrochimique permet de contrôler le rapport  $\text{M}^{4+}/\text{M}^{3+}$  à la différence de la synthèse à l'état solide.

**Références bibliographiques**

- [1] V. Gaumet, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal (1995).
- [2] E. Largeau, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal (1998).
- [3] M. Josse, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal (2003).
- [4] E. Largeau, M. El-Ghozzi & D. Avignant, *J. Solid State Chem.* (1998) **139** (2), 248-258.
- [5] M. Josse, M. Dubois, M. El-Ghozzi & D. Avignant, *Solid State Sci.* (2003) **5**, 1141-1148.
- [6] M. Josse, M. Dubois, M. El-Ghozzi & D. Avignant, *Solid State Sci.* (2005) **7** (1), 89-96.
- [7] M. Josse, M. Dubois, M. El-Ghozzi & D. Avignant, *J. Alloys Compds.* (2004) **374** (1-2), 213-218.
- [8] N.S. Chilingarov, J.V. Rau, L.N. Sidorov, L. Bencze, A. Popovic & V.F. Sukhoverkhov, *J. Fluorine Chem.* (2000) **104**, 291-295.
- [9] R.E. Thoma, H. Insley, B.S. Landau, H.A. Friedman & W.R. Grimes, *J. Phys. Chem.* (1959) **63**, 1266-1274.
- [10] C.J. Barton, H.A. Friedman, W.R. Grimes, H. Insley, R.E. Moore & R.E. Thoma, *J. Am. Ceram. Soc.* (1968) **41**, 63.
- [11] A. Cousson, M. Pages, J.C. Cousseins & A. Vedrine, *J. Crystal Growth* (1977) **40**, 157-160.
- [12] A. Cousson, M. Pages & R. Chevalier, *Acta Crystallogr.* (1979) **B35**, 1763-1765.
- [13] A. Cousson, communication privée.
- [14] Halides of the Lanthanides and Actinides, Chap. 2, D. Brown, John Wiley & Sons Ltd., New York (1968).
- [15] G. Benner & B.G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1990) **588** (1), 33-42.
- [16] A.C. Larson, R.B.Jr. Roof & D.T. Cromer, *Acta Crystallogr.* (1964) **17**, 555-558.
- [17] A. Taoudi, A. Mikou & J.P. Laval, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* (1996) **33**, 687-699.
- [18] A. Taoudi, A. Mikou & J.P. Laval, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* (1996) **33**, 1051-1062.
- [19] C.F. Weaver, R.E. Thoma, H. Insley & H.A. Friedman, ORNL, Tennessee, (1960).
- [20] R. Papiernik, D. Mercurio & B. Frit, *Acta Crystallogr.* (1982) **B38**, 2347-2353.
- [21] B. Kojic-Prodic, F. Gabela, Z. Ruzic Toros & M. Sljukic, *Acta Crystallogr.* (1981) **B37**, 1963-1965.
- [22] WinGX – version 1.70.01, L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* (1999) **32**, 837.

- [23] SIR92, A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacobazzo & A. Gualiard, *J. Appl. Cryst.*, (1986) **26**, 343.
- [24] Shelxl-97, G.M. Sheldrick, University of Goettingen, Germany (1997) Release 97-2.
- [25] FullProf.2k – version 3.30, J. Rodriguez-Carvajal, Laboratoire Léon Brillouin (CEA CNRS), France, 2005.
- [26] N.E. Brese & M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr.* (1991) **B47**, 192-197.
- [27] A.K. Cheetham, B.E.F. Fender, H. Fuess & A.F. Wright, *Acta Crystallogr.* (1976) **B32**, 94.
- [28] R. Schmidt & B.G. Mueller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1990) **625**, 605-608.
- [29] C. Marichal, J. Hirschinger, P. Granger, M. Ménétrier & A. Rougier, C. Delmas, *Inorg. Chem.*, (1995), **34**, 1773.
- [30] S. Levasseur, M. Ménétrier, E. Suard & C. Delmas, *Solid State Ionics* (2000) **128**, 11-24.
- [31] R.J. Accardi & P.F. Lobo, *Microporous Mesoporous Mat.* (2000) **40**, 25-34.
- [32] L. Bih, M. El Omari, J. M. Réau, M. Haddad, D. Boudlich, A. Yacoubi & A. Nadiri, *Solid State Ionics* (2000) **132**, 71-85.
- [33] J. Dumas, M. Continentino, J.J. Capponi & J.L. Tholence, *Solid State commun.* (1998) **106**, 35-38.
- [34] G. Sperlich, W.D. Lazé & G. Bang, *Solid State commun.* (1975) **16**, 489-492.
- [35] Y. Hinatsu & T. Fujino, *Chem. Phys. Lett.* (1990) **172**, 131-136.
- [36] R. Papiermik, D. Mercurio & B. Frit, *Acta Crystallogr.* (1982) **B38**, 2347-2353.
- [37] W. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* (1949) **2**, 291-296.
- [38] W. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* (1953) **6**, 393-395.
- [39] M.B. Robin & P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* (1967) **10**, 248-422.
- [40] Y. Laligant, A. LeBail, G. Ferey, D. Avignant & J.C. Cousseins, *Eur. J. of Solid State Inorg. Chem.* (1988) **25**, 551-563.
- [41] M. El-Ghozzi, D. Avignant & J.C. Cousseins., *Eur. J. of Solid State Inorg. Chem.*, (1992) **29**, 981-992.
- [42] G.D. Brunton ORNL-3761 (1965).
- [43] B.Q. Chen, communication privée.

## **Introduction**

Les travaux présentés dans ce chapitre s'inscrivent dans la lignée de l'étude thématique plus générale développée au laboratoire et concernant l'étude cristallographique comparée des ions Zr<sup>4+</sup> et Tb<sup>4+</sup> en milieu fluoré. A ce jour aucune recherche systématique des phases présentes dans les systèmes ternaires LiF - LnF<sub>3</sub> - MF<sub>4</sub> (Ln<sup>III</sup> = La → Lu, Y; M<sup>IV</sup> = Zr, Tb) n'a été reportée dans la littérature. Nous avons donc initié une prospection des systèmes LiF - LnF<sub>3</sub> - ZrF<sub>4</sub> et LiF - LnF<sub>3</sub> - TbF<sub>4</sub> en ciblant deux objectifs :

i) poursuivre la comparaison des cristallographies des ions Zr<sup>4+</sup> et Tb<sup>4+</sup> dans des composés fluorés. Des différences notables pouvaient être attendues dans la mesure où l'ion Zr<sup>4+</sup> peut s'accommoder des coordinences 6, 7 et 8 en milieu fluoré tandis que l'ion Tb<sup>4+</sup> présente une très forte propension pour la coordinence 8.

ii) voir si dans les zones riches en tétrafluorure de terbium la décomposition thermique de celui-ci pourrait induire l'apparition de nouveaux composés à valence mixte Tb<sup>III</sup>/Tb<sup>IV</sup>, cette décomposition étant à priori exacerbée par la présence d'ions alcalins [1].

La première partie de ces recherches, s'étant avérée rapidement fructueuse dans la mesure où elle déboucha sur la mise en évidence d'une large famille de composés de formule LiLnMF<sub>8</sub> étroitement liés structuralement aux fluorures LiNaY<sub>2</sub>F<sub>8</sub> [2] et BaY<sub>2</sub>F<sub>8</sub> [3], fut prolongée par l'exploitation des propriétés physico-chimiques inhérentes à leur structure ouverte. Ces résultats permirent d'initier une méthode inédite de synthèse de phases fluorées non stœchiométriques par voie électrochimique qui sera présentée et développée dans ce chapitre.

## **I- Les systèmes $\text{LiF-LnF}_3\text{-MF}_4$ ( $\text{M} = \text{Zr, Tb}$ )**

### **I-1 Les systèmes $\text{LiF-LnF}_3\text{-ZrF}_4$**

#### I-1-1 Travaux antérieurs

##### I-1-1-1 Etude des systèmes $\text{LiF-LnF}_3$

L'étude des systèmes  $\text{LiF-LnF}_3$  ( $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Eu} \rightarrow \text{Lu}$ ) [4] et  $\text{LiF-YF}_3$  [5] a révélé l'existence de composés définis de formule  $\text{LiLnF}_4$ . L'archétype de cette famille est le composé  $\text{LiYbF}_4$  de structure de type scheelite [4] qui cristallise dans le système quadratique avec le groupe spatial  $\text{I4}_1/\text{a}$ . De récentes études sur les représentants  $\text{LiYF}_4$  [6, 7] et  $\text{LiLuF}_4$  [8] de ce type structural ont montré qu'il pouvait subir des transitions de phase induites par les effets de la pression. Par contre une nouvelle étude effectuée dans le système binaire  $\text{LiF-EuF}_3$  [9] a permis de confirmer les résultats obtenus par Brunton et al. [10] concernant le fluorure  $\text{LiEuF}_4$ .

##### I-1-1-2 Etude des systèmes $\text{LnF}_3\text{-ZrF}_4$

Les études relatives aux systèmes  $\text{LnF}_3\text{-ZrF}_4$  [11, 12, 13] ont permis de relever l'existence de deux familles de composés de formules respectives  $\text{LnZrF}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La} \rightarrow \text{Lu, Y}$ ) et  $\text{LnZr}_3\text{F}_{15}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Eu, Gd, Yb, Lu ; Y}$ ). Les premiers sont tous isotypes du fluorure  $\text{SmZrF}_7$  décrit initialement dans le groupe d'espace non centrosymétrique  $\text{P2}_1$  ( $n^\circ 4$ ) par Poulain et Lucas [14]. Un peu plus tard ce type structural a été redécrit par Graudejus et Müller [15] dans le groupe  $\text{P2}_1/\text{n}$  ( $n^\circ 14$ ) avec une maille double de la maille initiale. Les seconds sont tous isotypes du fluorure  $\text{BiZr}_3\text{F}_{15}$  [16] hormis les deux variétés cristallographiques  $\alpha$  et  $\beta$  de  $\text{PrZr}_3\text{F}_{15}$  [17, 18].

##### I-1-1-3 Etude du système $\text{LiF-ZrF}_4$

Les premières études du système  $\text{LiF-ZrF}_4$  datent maintenant de près d'un demi siècle. Elles furent menées presque conjointement aux U.S.A. [19] et en U.R.S.S. [20] compte tenu des potentialités que présentaient certaines compositions du système ternaire  $\text{LiF-NaF-ZrF}_4$

[19] en tant que fluides caloporteurs pour les réacteurs nucléaires utilisant la technologie des sels fondus. Les publications quasi simultanées des résultats obtenus par ces deux groupes firent apparaître quelques divergences. Par exemple, R.E. Thoma et ses collaborateurs [19] reportèrent l'existence de composés définis pour des rapports molaires LiF/ZrF<sub>4</sub> égaux à 3, 2 et 3/4 correspondant aux formulations Li<sub>3</sub>ZrF<sub>7</sub>, Li<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> et Li<sub>3</sub>Zr<sub>4</sub>F<sub>19</sub> et évoquèrent une transition polymorphique pour le fluorure métastable Li<sub>3</sub>ZrF<sub>7</sub>. Quant à Korenev et ses collaborateurs [20] ils donnèrent une version assez différente du système LiF-ZrF<sub>4</sub> puisqu'ils signalèrent des composés définis formulés Li<sub>4</sub>ZrF<sub>8</sub> et LiZr<sub>4</sub>F<sub>17</sub> correspondant à des rapports molaires LiF/ZrF<sub>4</sub> égaux à 4 et 1/4 respectivement, en sus des composés Li<sub>3</sub>ZrF<sub>7</sub> et Li<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> déjà mentionnés par R.E. Thoma et ses collaborateurs [19]. Par contre ils ne signalèrent pas l'existence du composé Li<sub>3</sub>Zr<sub>4</sub>F<sub>19</sub> mais conclurent comme R.E. Thoma et al. au dimorphisme du fluorure Li<sub>3</sub>ZrF<sub>7</sub>, tout en donnant une température de transition très différente de celle annoncée par ces auteurs.

Lors d'une étude beaucoup plus récente de ce système, P. Dugat et al. [21] confirmèrent l'existence des composés Li<sub>4</sub>ZrF<sub>8</sub> et Li<sub>3</sub>Zr<sub>4</sub>F<sub>19</sub> dont ils déterminèrent les structures cristallines à partir des données de la diffraction X sur poudre et sur monocristal respectivement. A la lumière de ces résultats ces auteurs proposèrent également une nouvelle version du diagramme des équilibres liquide  $\rightleftharpoons$  solide de ce système.

Le composé Li<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> présente plusieurs variétés polymorphiques [22, 23, 24] dont deux sont des variétés haute pression. Parmi ces deux dernières la variété de plus basse pression est isotype du fluorure Li<sub>2</sub>TbF<sub>6</sub> [25].

### I-1-2 Etude prospective des systèmes LiF-LnF<sub>3</sub>-ZrF<sub>4</sub>

Une exploration des systèmes ternaires LiF-LnF<sub>3</sub>-ZrF<sub>4</sub> (Ln<sup>III</sup> = Tb → Lu et Y) par diffraction X a été réalisée sur des échantillons pulvérulents, synthétisés dans l'état solide à 550°C à partir des mélanges stœchiométriques des fluorures de départ LiF, LnF<sub>3</sub> et ZrF<sub>4</sub>. Les réactions ont été effectuées en tubes de platine scellés sous atmosphère d'argon. Cette étude nous a permis de mettre en évidence des composés purs de formule LiLnZrF<sub>8</sub> à l'exception de la phase au terbium où des traces d'impuretés ont été décelées.

### I-1-3 Synthèse des phases $\text{LiLnZrF}_8$

La synthèse de la phase  $\text{LiYZrF}_8$  a été réalisée à 550°C pendant 20 heures. A cette température le fluorure  $\text{LiYZrF}_8$  a été obtenu pur. Dans les mêmes conditions, les composés homologues  $\text{LiLnZrF}_8$  ( $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Dy} \rightarrow \text{Lu}$  ; Y) ont également été obtenus purs. Par contre dans le cas du terbium le diffractogramme X de la phase  $\text{LiTbZrF}_8$  a révélé des traces d'impureté correspondant à la présence de  $\text{Li}_2\text{ZrF}_6$  [22]. Afin d'éliminer toutes traces d'impuretés, une succession de recuits à 550°C entrecoupés de broyage s'est avérée nécessaire pour obtenir le composé pur.

### I-1-4 Caractérisations structurales

#### I-1-4-1 Etude structurale par DRX sur monocristal du composé $\text{LiYZrF}_8$ et de quelques homologues.

##### I-1-4-1-1 Enregistrement des intensités diffractées

A l'issue d'une recherche sur le diffractomètre automatique à quatre cercles Nonius-CAD 4 portant sur 25 réflexions, une maille de symétrie orthorhombique a été mise en évidence. L'affinement des paramètres de maille par la méthode des moindres carrés a conduit aux valeurs  $a = 6,804(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 8,015(1) \text{ \AA}$  et  $c = 10,141(1) \text{ \AA}$ . Les intensités diffractées ont été mesurées à la température ambiante, les conditions d'enregistrement étant récapitulées dans le Tableau III.1. A l'issue de l'enregistrement, les intensités ont été corrigées des facteurs Lorentz et de polarisation. Les extinctions systématiques observées sur l'ensemble des données sont compatibles avec les groupes d'espace : Fmmm, Fmm2, Fm2m, F2mm et F222.

##### I-1-4-2-1 Détermination de la structure et affinement

La structure a été résolue à partir de la fonction de Patterson, par la méthode de l'atome lourd. Notons au passage que dans le cas du présent composé  $\text{LiYZrF}_8$ , la déconvolution de cette fonction ne permet pas de distinguer les ions  $\text{Y}^{3+}$  des ions  $\text{Zr}^{4+}$  puisqu'ils ont le même nombre d'électrons. Par contre pour les combinaisons, où de vrais éléments lanthanidiques sont associés au zirconium la distinction entre les deux ions devient



beaucoup plus sensible (Tableau III.6 et Tableau III.9). Les positions anioniques ont été déduites de synthèses de Fourier.

Les facteurs de diffusion atomique ainsi que les corrections de dispersion anormale  $\Delta f'$  et  $\Delta f''$  ont été tirés des tables internationales de cristallographie [26]. L'affinement des positions atomiques et des facteurs de déplacement thermique anisotrope a abouti à la valeur finale  $R = 0,015$  ( $R_w = 0,018$ ) pour 474 plans pris en compte. Les coordonnées atomiques et facteurs de déplacement thermique anisotrope des atomes indépendants sont rassemblés dans le Tableau III.2 et le Tableau III.3. Les distances interatomiques sont mentionnées dans le Tableau III.4.

**Tableau III.1 : Caractéristiques cristallographiques, conditions d'enregistrement et détails de l'affinement de  $\text{LiYZrF}_8$ .**

Formule	$\text{LiYZrF}_8$
Masse molaire ( $\text{g. mol}^{-1}$ )	339,05
Symétrie / groupe d'espace	Orthorhombique / Fmm2 ( $n^\circ$ 42)
Paramètres de maille ( $\text{\AA}$ )	
a ( $\text{\AA}$ )	6,804(3)
b ( $\text{\AA}$ )	8,015(1)
c ( $\text{\AA}$ )	10,1405(8)
V ( $\text{\AA}^3$ )	553,0(2)
Z	4
Densité calculée ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	4,07
Dimensions du monocristal ( $\text{mm}^3$ )	0,18 x 0,04 x 0,03
Radiation	$\text{MoK}_\alpha$ ( $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ )
Coefficient d'absorption linéaire ( $\text{mm}^{-1}$ )	$\mu = 124,7$
Mode de balayage	$\omega - 2\theta$
Largeur de balayage ( $^\circ$ )	$(0,80 + 0,35 \tan\theta)$
Ouverture du compteur (mm)	$(2,70 + 0,40 \tan\theta)$
Domaine angulaire exploré	$1 \leq \theta \leq 40^\circ$
	$-12 < h < 12, 0 < k < 14, 0 < l < 18$
Contrôle d'intensité	3600 s, $\sigma = 0,02$
Nombre de réflexions mesurées	940
Nombre de réflexions utilisées dans l'affinement satisfaisant au critère $I > 3\sigma(I)$	474
$R_{\text{int}}$	0,023
Nombre final de variables	39
Extinction secondaire	$6(1) 10^{-7}$
R	0,015
$R_w$	0,018
Indice de qualité de l'affinement	$s = 0,427$
Densité électronique résiduelle dans la carte de Fourier différence finale ( $\text{e \AA}^{-3}$ ) min/max	-0,16 / + 0,23

Tableau III.2 : Positions atomiques de LiYZrF<sub>8</sub>.

Atomes	Site	$\tau$	x	y	z	Béq(Å <sup>2</sup> )
(Y/Zr) <sub>1</sub>	4a	1	0	0	0,75	0,622(6)
(Y/Zr) <sub>2</sub>	4a	1	0	0	0,38946(5)	0,335(5)
Li	8c	0,5	0	0,083(2)	0,083(2)	1,4(2)
F(1)	8c	1	0	0,8473(3)	0,5658(4)	1,41(3)
F(2)	8c	1	0	0,2561(7)	0,8277(5)	1,83(4)
F(3)	8d	1	0,3099(4)	0	0,7158(2)	1,99(6)
F(4)	8d	1	0,1923(5)	0	0,9406(3)	1,78(5)

(Y/Zr)<sub>1</sub> = 0,30 Y + 0,70 Zr  
(Y/Zr)<sub>2</sub> = 0,70 Y + 0,30 Zr

Tableau III.3 : Facteurs de déplacement thermique anisotrope (Å<sup>2</sup>) de LiYZrF<sub>8</sub>.

	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
(Y/Zr) <sub>1</sub>	8,8(2)	8,5(2)	6,3(1)	0	0	0
(Y/Zr) <sub>2</sub>	3,7(1)	4,2(1)	4,8(1)	0	0	0
Li	17(5)	32(6)	3(4)	0	0	-1(6)
F(1)	18,9(8)	22,4(9)	12,3(7)	0	0	-1(2)
F(2)	34(1)	13,7(8)	21,5(9)	0	0	4,5(9)
F(3)	12(1)	59(2)	4,7(8)	0	2,4(8)	0
F(4)	18(1)	42(2)	7,1(8)	0	5,6(9)	0

Les paramètres de déplacement thermique anisotrope sont de la forme :

$$\exp [-2\pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + l^2 c^{*2} U_{33} + 2 hk a^* b^* U_{12} + 2 hl a^* c^* U_{13} + 2 kl b^* c^* U_{23})]$$

Tableau III.4 : Distances interatomiques (Å) dans LiYZrF<sub>8</sub>.

Zr - F(3)	2,137(3) (x2)	Y - F(2)	2,053(6) (x2)	Li - F(3)	1,99(1) (x2)
F(2)	2,199(6) (x2)	F(4)	2,157(3) (x2)	F(4)	2,06(1) (x2)
F(1)	2,233(4) (x2)	F(1)	2,167(4) (x2)	F(1)	2,12(2)
F(4)	2,334(3) (x2)	F(3)	2,185(3) (x2)		
<Zr-F>	= 2,226 Å	<Y-F>	= 2,141 Å	<Li-F>	= 2,04 Å

**Tableau III.5 : Caractéristiques cristallographiques, conditions d'enregistrement et détails  
de l'affinement de  $\text{LiA}^{\text{III}}\text{B}^{\text{IV}}\text{F}_8$  ( $\text{A}^{\text{III}} = \text{Y, Er, Ho}$ ;  $\text{B}^{\text{IV}} = \text{Zr, Hf}$ )**

Formule	$\text{LiHoZrF}_8$	$\text{LiErZrF}_8$	$\text{LiYHfF}_8$	$\text{LiErHfF}_8$
Masse molaire (g. mol <sup>-1</sup> )	415,08	417,41	426,32	504,68
Symétrie	Orthorhombique	Orthorhombique	Orthorhombique	Orthorhombique
Groupe d'espace	Fmm2 (n° 42)	Fmm2 (n° 42)	Fmm2 (n° 42)	Fmm2 (n° 42)
Paramètres de maille (Å)				
a (Å)	6,812(7)	6,784(3)	6,7988(9)	6,7804(3)
b (Å)	8,0266(7)	7,9955(9)	8,009(2)	7,983(1)
c (Å)	10,1490(7)	10,1405(7)	10,1286(7)	10,099(1)
V (Å <sup>3</sup> )	554,9(6)	549,1(2)	551,5(2)	546,6(2)
Z	4	4	4	4
Densité calculée (g.cm <sup>-3</sup> )	4,97	5,05	5,13	6,13
Dimensions du monocristal (mm)	0,15 x 0,03 x 0,03	0,16 x 0,05 x 0,04	0,18 x 0,07 x 0,05	0,17 x 0,03 x 0,04
Radiation $\text{MoK}_\alpha \lambda$ (Å)	0,71069	0,71069	0,71069	0,71069
Coefficient d'absorption Linéaire $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	162,9	173,7	293,0	343,9
Mode de balayage	$\omega - 2\theta$	$\omega - 2\theta$	$\omega - 2\theta$	$\omega - 2\theta$
Largeur de balayage (°)	$0,80 + 0,35 \tan\theta$	$0,80 + 0,35 \tan\theta$	$0,80 + 0,35 \tan\theta$	$0,80 + 0,35 \tan\theta$
Ouverture du compteur (mm)	$2,70 + 0,40 \tan\theta$	$2,70 + 0,40 \tan\theta$	$2,70 + 0,40 \tan\theta$	$2,70 + 0,40 \tan\theta$
Domaine angulaire exploré	$1 \leq \theta \leq 40^\circ$ $-12 < h < 12,$ $0 < k < 14,$ $0 < l < 18$	$1 \leq \theta \leq 40^\circ$ $-12 < h < 12,$ $0 < k < 14,$ $0 < l < 18$	$1 \leq \theta \leq 40^\circ$ $-12 < h < 12,$ $0 < k < 14,$ $0 < l < 18$	$1 \leq \theta \leq 40^\circ$ $-12 < h < 12,$ $0 < k < 14,$ $0 < l < 18$
Contrôle d'intensité	3600 s, $\sigma = 0,02$	3600 s, $\sigma = 0,02$	3600 s, $\sigma = 0,02$	3600 s, $\sigma = 0,02$
Nombre de réflexions Mesurées	943	931	937	925
Nombre de réflexions utilisées dans l'affinement satisfaisant au critère $I > 3\sigma(I)$	502	494	499	451
$R_{\text{int}}$	0,017	0,016	0,030	0,018
Nombre final de variables	39	39	36	36
Extinction secondaire	$4,46(8) \cdot 10^{-6}$	$4,9(6) \cdot 10^{-7}$	$1,0(1) \cdot 10^{-6}$	$2,47(5) \cdot 10^{-6}$
R	0,017	0,011	0,025	0,014
$R_w$	0,022	0,013	0,031	0,016
Indice de qualité de l'affinement s	0,496	0,455	1,108	0,207
Densité électronique résiduelle dans la carte de Fourier différence finale (e Å <sup>-3</sup> ) min/max	-1,03 / + 1,05	-0,53 / + 0,53	-1,14 / + 0,84	-0,23 / + 0,25

Tableau III.6 : Positions atomiques de LiHoZrF<sub>8</sub>.

Atomes	Site	$\tau$	x	y	z	Béq(Å <sup>2</sup> )
(Ho/Zr) <sub>1</sub>	4a	1	0	0	0,75	0,513(9)
(Ho/Zr) <sub>2</sub>	4a	1	0	0	0,38858(7)	0,480(4)
Li	8c	0,5	0	0,087(3)	0,071(4)	1,6(4)
F(1)	8c	1	0	0,8476(5)	0,5790(5)	1,50(6)
F(2)	8c	1	0	0,2417(8)	0,8184(8)	1,95(7)
F(3)	8d	1	0,2998(8)	0	0,7060(2)	1,74(9)
F(4)	8d	1	0,1815(7)	0	0,9298(5)	2,08(9)

$$(\text{Ho/Zr})_1 = 0,10 \text{ Ho} + 0,90 \text{ Zr}$$

$$(\text{Ho/Zr})_2 = 0,90 \text{ Ho} + 0,10 \text{ Zr}$$

Tableau III.7 : Facteurs de déplacement thermique anisotrope (Å<sup>2</sup>) de LiHoZrF<sub>8</sub>.

	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
(Ho/Zr) <sub>1</sub>	7,0(2)	5,9(2)	6,6(2)	0	0	0
(Ho/Zr) <sub>2</sub>	6,78(9)	6,04(9)	5,40(9)	0	0	0
Li	30(10)	19(9)	10(7)	0	0	0(10)
F(1)	26(2)	21(2)	11(1)	0	0	1(2)
F(2)	38(2)	11(1)	25(2)	0	0	-7(2)
F(3)	11(2)	48(3)	8(2)	0	2(1)	0
F(4)	12(2)	57(3)	10(1)	0	0(1)	0

Les paramètres de déplacement thermique anisotrope sont de la forme :

$$\exp [-2\pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + l^2 c^{*2} U_{33} + 2 hk a^* b^* U_{12} + 2 hl a^* c^* U_{13} + 2 kl b^* c^* U_{23})]$$

Tableau III.8 : Distances interatomiques (Å) de LiHoZrF<sub>8</sub>.

Zr - F(2)	2,060(7) (x2)	Ho - F(2)	2,192(7) (x2)	Li - F(4)	2,02(3) (x2)
F(3)	2,090(5) (x2)	F(4)	2,210(3) (x2)	F(3)	2,06(3) (x2)
F(1)	2,123(5) (x2)	F(1)	2,287(4) (x2)	F(1)	2,09(3)
F(4)	2,204(5) (x2)	F(3)	2,301(5) (x2)		
<Zr-F>	= 2,119 Å	<Ho-F>	= 2,248 Å	<Li-F>	= 2,05 Å

Tableau III.9 : Positions atomiques de  $\text{LiErZrF}_8$ .

Atomes	Site	$\tau$	x	y	z	Béq( $\text{\AA}^2$ )
(Er/Zr) <sub>1</sub>	4a	1	0	0	0,75	0,506(5)
(Er/Zr) <sub>2</sub>	4a	1	0	0	0,388993(4)	0,482(2)
Li	8c	0,5	0	0,087(2)	0,073(3)	1,6(2)
F(1)	8c	1	0	0,8472(3)	0,5774(4)	1,42(4)
F(2)	8c	1	0	0,2438(6)	0,8196(5)	1,84(4)
F(3)	8d	1	0,3004(5)	0	0,7062(3)	1,74(6)
F(4)	8d	1	0,1837(5)	0	0,9309(3)	1,80(5)

$(\text{Er/Zr})_1 = 0,17 \text{ Er} + 0,83 \text{ Zr}$   
 $(\text{Er/Zr})_2 = 0,83 \text{ Er} + 0,17 \text{ Zr}$

Tableau III.10 : Facteurs de déplacement thermique anisotrope ( $\text{\AA}^2$ ) de  $\text{LiErZrF}_8$ .

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
(Er/Zr) <sub>1</sub>	6,4(1)	6,6(1)	6,2(1)	0	0	0
(Er/Zr) <sub>2</sub>	6,44(6)	6,59(6)	5,28(6)	0	0	0
Li	26(6)	19(5)	14(5)	0	0	-14(7)
F(1)	21(1)	19,3(9)	13,4(8)	0	0	0(1)
F(2)	35(1)	13,2(8)	22(1)	0	0	-6(1)
F(3)	12(1)	46(2)	8(1)	0	0,8(8)	0
F(4)	13(1)	48(2)	7,3(8)	0	0,6(9)	0

Les paramètres de déplacement thermique anisotrope sont de la forme :

$$\exp [-2\pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + l^2 c^{*2} U_{33} + 2 hk a^* b^* U_{12} + 2 hl a^* c^* U_{13} + 2 kl b^* c^* U_{23})]$$

Tableau III.11 : Distances interatomiques ( $\text{\AA}$ ) de  $\text{LiErZrF}_8$ .

Zr - F(2)	2,073(5) (x2)	Er - F(2)	2,169(5) (x2)	Li - F(4)	2,03(3) (x2)
F(3)	2,086(4) (x2)	F(4)	2,185(3) (x2)	F(3)	2,04(2) (x2)
F(1)	2,132(4) (x2)	F(1)	2,257(4) (x2)	F(1)	2,08(2)
F(4)	2,215(3) (x2)	F(3)	2,301(3) (x2)		
<Zr-F> = 2,127 $\text{\AA}$		<Er-F> = 2,228 $\text{\AA}$		<Li-F> = 2,04 $\text{\AA}$	

Tableau III.12 : Positions atomiques de LiYHfF<sub>8</sub>.

Atomes	Site	$\tau$	x	y	z	Béq(Å <sup>2</sup> )
(Y/Hf) <sub>1</sub>	4a	1	0	0	0,75	0,481(5)
(Y/Hf) <sub>2</sub>	4a	1	0	0	0,3877(1)	0,48(1)
Li	8c	0,5	0	0,055(5)	0,085(4)	2,4(8)
F(1)	8c	1	0	0,8448(8)	0,5812(8)	1,5(1)
F(2)	8c	1	0	0,243(1)	0,820(1)	1,9(1)
F(3)	8d	1	0,301(1)	0	0,7080(7)	1,5(1)
F(4)	8d	1	0,183(1)	0	0,9317(6)	1,9(2)
(Y/Hf) <sub>1</sub> = 0,125 Y + 0,875 Hf						
(Y/Hf) <sub>2</sub> = 0,875 Y + 0,125 Hf						

Tableau III.13 : Facteurs de déplacement thermique anisotrope (Å<sup>2</sup>) de LiYHfF<sub>8</sub>.

	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
(Y/Hf) <sub>1</sub>	7,3(1)	5,5(1)	5,4(1)	0	0	0
(Y/Hf) <sub>2</sub>	6,8(3)	4,7(3)	7,0(3)	0	0	0
Li	—	—	—	—	—	—
F(1)	25(3)	19(2)	11(2)	0	0	-3(3)
F(2)	37(3)	12(2)	22(2)	0	0	-5(2)
F(3)	11(2)	35(4)	11(2)	0	0(2)	0
F(4)	18(4)	48(6)	8(3)	0	0(2)	0

Les paramètres de déplacement thermique anisotrope sont de la forme :

$$\exp [-2\pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + l^2 c^{*2} U_{33} + 2 hk a^* b^* U_{12} + 2 hl a^* c^* U_{13} + 2 kl b^* c^* U_{23})].$$

Tableau III.14 : Distances interatomiques (Å) de LiYHfF<sub>8</sub>.

Hf - F(2)	2,075(10) (x2)	Y - F(2)	2,166(10) (x2)	Li - F(3)	1,89(1) (x2)
F(3)	2,092(7) (x2)	F(4)	2,203(9) (x2)	F(4)	2,04(1) (x2)
F(1)	2,113(8) (x2)	F(3)	2,266(7) (x2)	F(1)	2,32(1)
F(4)	2,221(8) (x2)	F(1)	2,321(8) (x2)		
<Hf-F> = 2,125 Å		<Y-F> = 2,239 Å		<Li-F> = 2,04 Å	

Tableau III.15 : Positions atomiques de  $\text{LiErHfF}_8$ .

Atomes	Site	$\tau$	x	y	z	Béq( $\text{\AA}^2$ )
(Er/Hf) <sub>1</sub>	4a	1	0	0	0,75	0,464(5)
(Er/Hf) <sub>2</sub>	4a	1	0	0	0,3903(1)	0,435(1)
Li	8c	0,5	0	0,086(3)	0,084(2)	0,9(3)
F(1)	8c	1	0	0,3479(6)	0,071(2)	1,58(6)
F(2)	8c	1	0	0,252(2)	0,817(1)	1,64(6)
F(3)	8d	1	0,3105(8)	0	0,5158(5)	1,59(9)
F(4)	8d	1	0,1923(9)	0	0,9309(5)	2,0(1)

$$(\text{Er/Hf})_1 = 0,90 \text{ Hf} + 0,10 \text{ Er}$$

$$(\text{Er/Hf})_2 = 0,10 \text{ Hf} + 0,90 \text{ Er}$$

Tableau III.16 : Facteurs de déplacement thermique anisotrope ( $\text{\AA}^2$ ) de  $\text{LiErHfF}_8$ .

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
(Er/Hf) <sub>1</sub>	4,8(1)	3,3(1)	9,5(1)	0	0	0
(Er/Hf) <sub>2</sub>	7,7(1)	7,1(3)	1,7(3)	0	0	0
Li	—	—	—	—	—	—
F(1)	21(2)	20(2)	20(2)	0	0	0(7)
F(2)	31(2)	13(1)	19(2)	0	0	-4(2)
F(3)	10(2)	42(3)	8(2)	0	3(1)	0
F(4)	19(2)	48(4)	8(2)	0	5(2)	0

Les paramètres de déplacement thermique anisotrope sont de la forme :

$$\exp [-2\pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + l^2 c^{*2} U_{33} + 2 hk a^* b^* U_{12} + 2 hl a^* c^* U_{13} + 2 kl b^* c^* U_{23})]$$

Tableau III.17 : Distances interatomiques ( $\text{\AA}$ ) de  $\text{LiErHfF}_8$ .

Hf - F(2)	2,122(14) (x2)	Er - F(4)	2,111(6) (x2)	Li - F(3)	1,91(1) (x2)
F(3)	2,151(5) (x2)	F(2)	2,115(15) (x2)	F(1)	2,10(2)
F(1)	2,181(17) (x2)	F(1)	2,189(17) (x2)	F(4)	2,15(1) (x2)
F(4)	2,254(6) (x2)	F(3)	2,258(5) (x2)		
<Hf-F>	= 2,177 $\text{\AA}$	<Er-F>	= 2,168 $\text{\AA}$	<Li-F>	= 2,04 $\text{\AA}$

Le Tableau III.18 récapitule les répartitions cationiques obtenues à partir de la diffraction X sur monocristal pour les composés  $\text{LiLnMF}_8$  ( $\text{M} = \text{Zr, Hf}$ ).

L'examen attentif de ce tableau montre que dans le cas des fluorozirconates le site 1 (4a) de coordonnées 0, 0, 0,75 est majoritairement occupé par le cation tétravalent tandis que le site 2 (4a) de coordonnées 0, 0, 0,39 est, de manière symétrique, majoritairement occupé par les ions trivalents. Cette remarque est encore valable pour le fluorohafnate  $\text{LiYHfF}_8$  mais dans le cas des fluorohafnates, le deuxième composé étudié  $\text{LiErHfF}_8$  présente une répartition cationique inversée. Ces résultats appellent les commentaires suivants :

En n'ayant étudié qu'un seul cristal dans chaque cas on ne peut pas se faire une idée de la dispersion de la distribution des populations des sites 1 et 2 ni de l'inversion éventuelle.

D'autre part dans le cas du composé  $\text{LiYZrF}_8$  la différence de densité électronique repose sur les valeurs de  $\Delta f'$  et  $\Delta f''$ , d'autant plus sensibles que le groupe dans lequel la structure est décrite est non centrosymétrique.

**Tableau III.18 : Répartitions cationiques obtenues à partir de la diffraction X sur monocristal pour les composés  $\text{LiLnMF}_8$  ( $\text{M} = \text{Zr, Hf}$ ).**

Composés	Site 1	Site 2
	0 0 3/4	0 0 0,39
$\text{LiYZrF}_8$	0,300 Y + 0,700 Zr	0,700 Y + 0,300 Zr
$\text{LiHoZrF}_8$	0,100 Ho + 0,900 Zr	0,900 Ho + 0,100 Zr
$\text{LiErZrF}_8$	0,170 Er + 0,830 Zr	0,830 Er + 0,170 Zr
$\text{LiYHfF}_8$	0,125 Y + 0,875 Hf	0,875 Y + 0,125 Hf
$\text{LiErHfF}_8$	0,900 Hf + 0,100 Er	0,100 Hf + 0,900 Er

Néanmoins si l'on considère que la valeur la plus élevée du rapport  $\text{M}^{3+}/\text{M}^{4+}$  pour le site 1 (et inversement pour le site 2) a été obtenue dans le cas du composé  $\text{LiYZrF}_8$ , on aboutit alors à une incohérence dans les longueurs de liaisons. En effet la longueur de distance moyenne pour le site 1  $\langle \text{M}(2)\text{-F} \rangle = 2,141 \text{ \AA}$  est plus proche de la distance de Shannon  $\text{Zr-F} = 2,17 \text{ \AA}$  du zirconium alors que ce site a été trouvé rempli majoritairement par  $\text{Y}^{3+}$ . Simultanément la distance  $\langle \text{M}(1)\text{-F} \rangle = 2,226 \text{ \AA}$  est plus grande et la distance de Shannon  $\text{Y-F} = 2,345 \text{ \AA}$  est aussi plus grande.

A cet égard il faut avoir présent à l'esprit que certains composés non centrosymétriques peuvent présenter des erreurs systématiques dans les distances interatomiques et ce d'autant



plus facilement que les termes de diffusion anormale sont grands. Ceci peut être dû à une configuration absolue incorrecte ou à des macles par inversion assez fréquentes. Ceci nous a incités à utiliser le programme SHELXL93 [27] et son option TWIN pour vérifier l'éventualité d'une macle compte tenu des incohérences observées dans les longueurs des liaisons. Nous avons donc testé cette hypothèse en procédant de la façon suivante : tout d'abord la structure a été affinée avec un ordre rigoureux entre les cations  $\text{M}^{3+}$  et  $\text{M}^{4+}$ . Ceci a conduit à un facteur de reliabilité  $R = 0,046$  et le programme a immédiatement décelé la possibilité d'une macle et suggéré d'utiliser l'option TWIN. Le paramètre de Flack [28] a été évalué à  $x = 0,1493 \pm 0,0162$ . En introduisant l'hypothèse d'une macle par inversion le facteur  $R$  s'abaissa à la valeur  $R = 0,014$  et les distances mentionnées dans le Tableau III.4 apparurent plus conformes à ce que l'on était en droit d'attendre. Nous avons procédé à une analyse de la structure par la méthode de la valence électrostatique et les résultats parfaitement cohérents sont présentés dans le Tableau III.19. Ceci montre clairement qu'une meilleure reliabilité  $R$  peut être obtenue sans désordre et ceci a été confirmé dans le cas du composé  $\text{LiErZrF}_8$ . Nous donnerons donc dans le paragraphe suivant une brève description de la structure basée sur cette répartition cationique ordonnée.

Tableau III.19 : Valences électrostatiques dans  $\text{LiYZrF}_8$ .

	F1	F2	F3	F4	$V_{ij}$	$V_{ij} \text{ (th)}$
Li	2,1214 0,128		2,0035 x 2 0,176	2,0407 x 2 0,159	0,926	1
Y	2,2668 x 2 0,375	2,1962 x 2 0,454	2,1818 x 2 0,472	2,3112 x 2 0,333	3,268	3
Zr	2,1328 x 2 0,471	2,0545 x 2 0,582	2,2058 x 2 0,386	2,1072 x 2 0,504	3,886	4
	1 Li + 1 Y + 1 Zr 0,128 0,375 0,471	1Y + 1 Zr 0,454 0,582	1 Li + 1 Y + 1 Zr 0,176 0,472 0,386	1 Li + 1 Y + 1 Zr 0,159 0,333 0,504		
$\bar{v}_{ij}$	0,974	1,036	1,031	0,996		
$V_{ij} \text{ (th)}$	1	1	1	1		

I-1-4-3-1 Description de la structure

Dans le fluorure  $\text{LiYZrF}_8$  les cations  $\text{Y}^{3+}$  et  $\text{Zr}^{4+}$  sont octacoordinés par les ions fluorures  $\text{F}^-$  sous forme de dodécaèdres assez réguliers (Tableau III.4).

Chaque polyèdre d'un type donné ( $\text{Y}^{3+}$  ou  $\text{Zr}^{4+}$ ) est lié à trois polyèdres de type opposé, par mise en commun d'une arête et deux sommets respectivement (Figure III.1). Cet enchaînement forme des couches qui se développent parallèlement au plan  $(1\ 1\ 0)$ . Ces couches s'associent ensuite par mise en commun de sommets pour former l'édifice tridimensionnel. Les couches successives se décalent tant et si bien que chaque polyèdre d'un type donné dans une couche est relié à deux polyèdres de type opposé situés de part et d'autre de la couche. Ainsi chaque polyèdre d'un type donné est relié à cinq autres de type opposé. En d'autres termes les polyèdres d'un type donné ( $\text{Y}^{3+}$  ou  $\text{Zr}^{4+}$ ) sont isolés les uns des autres. Cet enchaînement polyédrique délimite des canaux pseudo hexagonaux qui se développent suivant la direction cristallographique  $[1\ 1\ 0]$  et dans lesquels se situent les ions  $\text{Li}^+$  (Figure III.2). Ces ions  $\text{Li}^+$  présentent une coordinence 5 sous la forme d'une pyramide à base carrée.

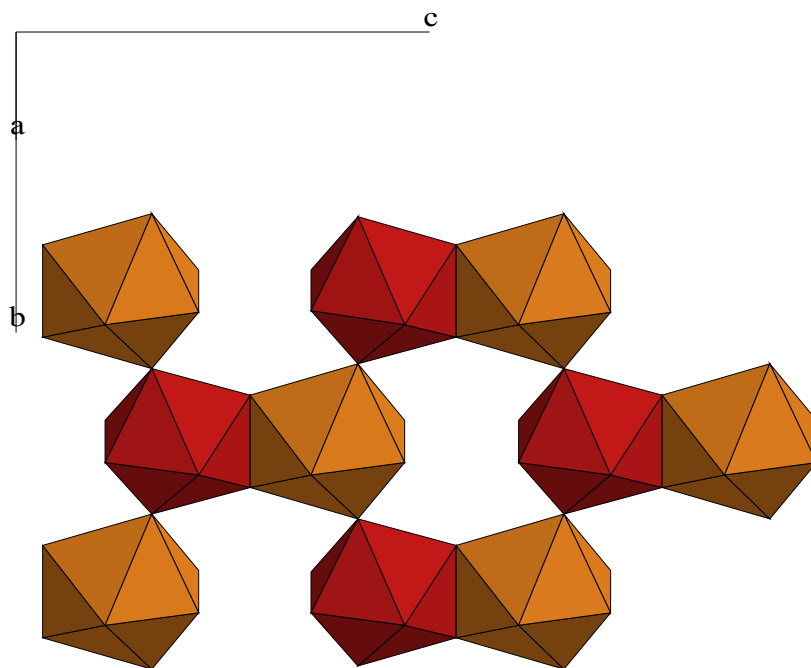


Figure III.1 : Feuillet perpendiculaire à  $[1\ 0\ 0]$  dans  $\text{LiYZrF}_8$ .

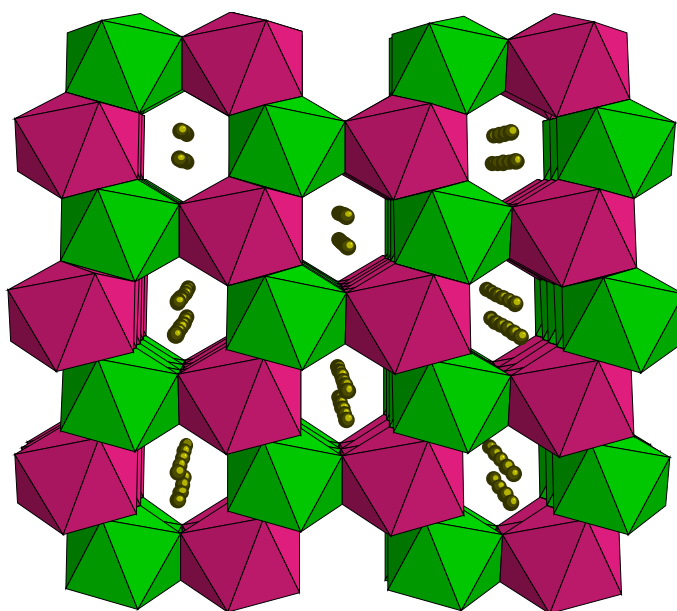


Figure III.2 : Vue d'ensemble de la structure  $\text{LiYZrF}_8$  projetée suivant  $[1\ 1\ 0]$ .

#### I-1-5 Etude cristallographique et cristalochimique des phases $\text{LiLnZrF}_8$

Le Tableau III.20 rassemble les caractéristiques cristallographiques des composés  $\text{LiLnZrF}_8$  isotypes du fluorure  $\text{LiYZrF}_8$ . Les paramètres de maille ont été affinés en utilisant la procédure "profile matching" du programme Fullprof [29].

La Figure III.3 représente la variation du volume molaire en fonction du numéro atomique de la terre rare pour les composés isotypes de formule générale  $\text{LiLnZrF}_8$  ( $\text{Ln} = \text{Tb} \rightarrow \text{Lu}, \text{Y}$ ). A partir de ce graphe le numéro atomique fictif de l'yttrium remplacé dans la série des lanthanides  $Z_Y(\text{V})$  a pu être calculé à l'aide de la relation donnée par Siekierski [30] :

$$Z_Y(\text{V}) = Z_{\text{Ln}'} + \frac{V_{\text{Ln}'} - V_y}{V_{\text{Ln}'} - V_{\text{Ln}''}}$$

où  $\text{Ln}'$  et  $\text{Ln}''$  sont les deux terres rares encadrant l'yttrium,  $V_{\text{Ln}'}$  et  $V_{\text{Ln}''}$  étant les volumes molaires respectifs de ces deux terres rares. La valeur ainsi obtenue 67,2 se situe parmi les valeurs les plus élevées, en parfait accord avec celles déjà rencontrées parmi les composés fluorés et oxygénés [30]. Elle est surtout égale à celle déterminée au sein des fluorures de formule générale  $\text{LiNaLn}_2\text{F}_8$  [31]. Une valeur très voisine 67,6 a également été obtenue à

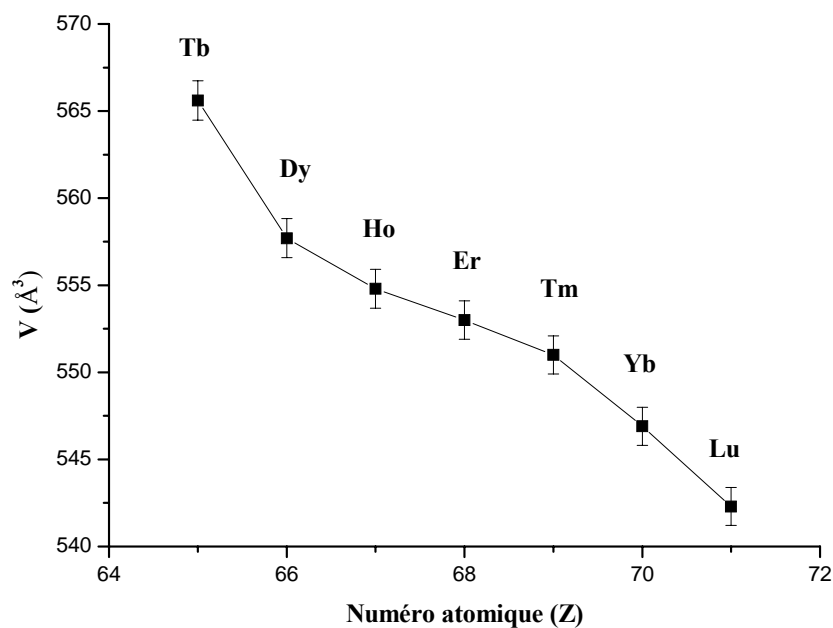
partir de l'équation établie par Siekierski faisant intervenir la différence d'électronégativité  $\Delta E_{\text{x-M}}$  :

$$Z_Y (\text{V}) = 1,10 \Delta E_{\text{x-M}} + 64,53$$

Les électronégativités utilisées dans ce calcul sont tirées de l'échelle de Batsanov [32].

**Tableau III.20 : Caractéristiques cristallographiques des fluorozirconates  $\text{LiLn}^{\text{III}}\text{Zr}^{\text{IV}}\text{F}_8$ .**

$\text{Ln}^{\text{III}}$	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
<b>Tb</b>	6,862(1)	8,077(1)	10,205(3)	565,6(2)
<b>Dy</b>	6,829(1)	8,039(1)	10,159(3)	557,7(2)
<b>Y</b>	6,810(1)	8,022(2)	10,147(2)	554,3(2)
<b>Ho</b>	6,814(1)	8,022(2)	10,150(2)	554,8(2)
<b>Er</b>	6,805(1)	8,016(1)	10,138(2)	553,0(2)
<b>Tm</b>	6,794(1)	8,000(2)	10,139(2)	551,0(2)
<b>Yb</b>	6,774(1)	7,978(1)	10,119(2)	546,9(2)
<b>Lu</b>	6,756(1)	7,962(1)	10,082(2)	542,3(2)



**Figure III.3 : Variation du volume molaire en fonction du numéro atomique de la terre rare pour les fluorozirconates  $\text{LiLnZrF}_8$ .**

Conformément à ceux obtenus antérieurement par Siekierski [30], nos résultats montrent que la position de l'yttrium dans la série des terres rares ainsi que le raccourcissement des liaisons Ln-F peuvent être pris comme une mesure du degré de covalence et sont probablement corrélés à la participation des orbitales f à la liaison.

#### I-1-6 Relations structurales entre les composés $\text{LiYZrF}_8$ , $\text{LiNaY}_2\text{F}_8$ , $\text{LiNaYb}_2\text{F}_8$ et $\text{BaY}_2\text{F}_8$ .

Tous ces fluorures présentent une structure tridimensionnelle à porosité ouverte formée à partir d'une charpente  $(\text{M}_2\text{F}_8)^{n-}$  qui délimite des canaux pseudo-hexagonaux dans lesquels se situent les ions alcalins ou alcalino-terreux. Dans ces structures tous les cations M tri ou tétravalents sont en coordinence 8 dodécaédrique et la charpente  $(\text{M}_2\text{F}_8)^{n-}$  est elle-même constituée par l'enchaînement de dodécaèdres  $(\text{MF}_8)^{p-}$  par mise en commun d'arêtes et de sommets. Dans le cas de  $\text{LiYZrF}_8$ , chaque dodécaèdre  $(\text{YF}_8)^{5-}$  s'associe à un dodécaèdre  $(\text{ZrF}_8)^{4-}$  par mise en commun d'une arête dans le plan du feuillet et à deux autres dodécaèdre  $(\text{ZrF}_8)^{4-}$  par mise en commun de sommets situés eux aussi dans le plan du feuillet, à l'opposé de l'arête et sur une direction cristallographique parallèle à celle-ci. Dans le cas du fluorure  $\text{LiNaY}_2\text{F}_8$  chaque dodécaèdre  $(\text{YF}_8)^{5-}_1$  s'associe à trois dodécaèdres  $(\text{YF}_8)^{5-}_2$  et vice versa, de la même manière que précédemment. Ces feuillets s'enchaînent ensuite entre eux par mise en commun de leurs sommets apicaux pour former l'édifice tridimensionnel. Comme le montrent les différentes formules de ces fluorures, l'édifice tridimensionnel peut accommoder un certain nombre de combinaisons cationiques. Les sites cationiques M peuvent être occupés soit par des ions trivalents, soit par des ions trivalents et des ions tétravalents et dans ce cas deux alternatives peuvent être envisagées pour la répartition cationique :

- soit il s'établit un ordre rigoureux à longue distance entre les cations trivalents et les cations tétravalents.
- soit les cations trivalents et les cations tétravalents se répartissent en distribution statistique sur les sites M.

Dans le cas où les sites M sont uniquement occupés par des cations trivalents le contre cation occupant les tunnels peut être soit un élément alcalino-terreux ( $\text{BaY}_2\text{F}_8$ ), soit un couple d'éléments alcalins ( $\text{LiNaY}_2\text{F}_8$ ) et dans ce cas précis un ordre rigoureux Li/Na semble le plus probable en raison de la différence de taille de ces deux ions alcalins. En ce qui concerne le fluorure  $\text{BaY}_2\text{F}_8$ , une étude relativement récente [33] fait état d'un dimorphisme avec une variété haute température  $\alpha$  orthorhombique et une variété basse température  $\beta$  monoclinique.

Bien que la détermination de la structure cristalline de la forme  $\alpha$  de  $\text{BaLu}_2\text{F}_8$  isotype de  $\alpha\text{-BaY}_2\text{F}_8$  soit signalée [34] dans ce travail, aucune donnée cristallographique n'est disponible dans la base de données ICSD [35] pour l'une ou l'autre de ces structures.

Dans la variété  $\beta\text{-BaY}_2\text{F}_8$  [3] les cations alcalino-terreux se situent dans les tunnels parallèles à la direction cristallographique [001] et sont dans le plan des feuillets. Dans le fluorure  $\text{LiYZrF}_8$  tel que nous l'avons décrit ci-dessus les ions  $\text{Li}^+$  se trouvent dans des canaux parallèles à la direction cristallographique [110] et éclatés de part et d'autre du plan du feuillet.

Enfin dans le composé  $\text{LiNaY}_2\text{F}_8$ , tel qu'il a été décrit lors de sa détermination structurale à partir des données de la diffraction X sur monocristal [2], les cations  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$  alternent dans des canaux parallèles à la direction cristallographique [111]. Les ions  $\text{Na}^+$  se trouvent dans le plan des feuillets tandis que les ions  $\text{Li}^+$  se situent à mi-chemin entre les feuillets. Ce fluorure a été décrit dans le système monoclinique avec le groupe d'espace  $\text{P2}_1/\text{m}$  et une maille de paramètres :  $a = 6,622 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,995 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,682 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 103^\circ 14'$ ,  $Z = 2$ . A peu près simultanément, le composé  $\text{LiNaYb}_2\text{F}_8$ , à priori isotype, a été décrit par S. Aléonard et ses collaborateurs à partir d'une étude sur monocristal, [36] dans le système monoclinique mais avec un réseau C et le groupe  $\text{C2}/\text{c}$  avec une maille double de paramètres :  $a = 10,3516 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,2069 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,9674 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90^\circ$ .

Compte tenu de la divergence des résultats obtenus pour la description de ce type structural et afin de lever l'ambiguïté sur le choix de la maille une étude de la luminescence de l'ion  $\text{Gd}^{3+}$  utilisé comme sonde structurale ponctuelle a été effectuée sur le fluorure  $\text{LiNaY}_2\text{F}_8$  [37]. Cette étude a clairement mis en évidence deux sites cristallographiques différents pour l'ion lanthanidique trivalent, ces deux sites présentant cependant des environnements fluorés très proches l'un de l'autre. Ce résultat plaide en faveur d'une description de ce type structural avec le groupe spatial  $\text{P2}_1/\text{m}$  pour lequel il existe deux ions trivalents cristallographiquement indépendants tandis qu'il n'y a qu'un site pour la terre rare dans le groupe  $\text{C2}/\text{c}$ . Compte tenu des difficultés que nous avons rencontrées jusqu'à présent pour décrire la structure du composé  $\text{LiYZrF}_8$  et de ses homologues il nous a paru opportun de revenir sur la caractérisation structurale du fluorure  $\text{LiNaY}_2\text{F}_8$ . Ceci se justifiait, à priori, par la très grande analogie observée entre les diffractogrammes X de ces deux composés (Figure III.4) même si une isotypie au sens stricto sensu du terme ne pouvait être envisagée puisqu'ils diffèrent dans leurs formulations.

Afin de trancher définitivement sur la véritable symétrie de ces composés  $\text{LiNaLn}_2\text{F}_8$ , en jouant sur la complémentarité entre diffraction X et diffraction neutronique pour positionner sans ambiguïté le lithium tout en améliorant la précision sur les positions anioniques, nous avons donc décidé d'enregistrer un diagramme de diffraction neutronique sur le spectromètre à haute résolution 3T2 du laboratoire Léon Brillouin à Saclay. Cette étude sera présentée en détail dans le paragraphe suivant.

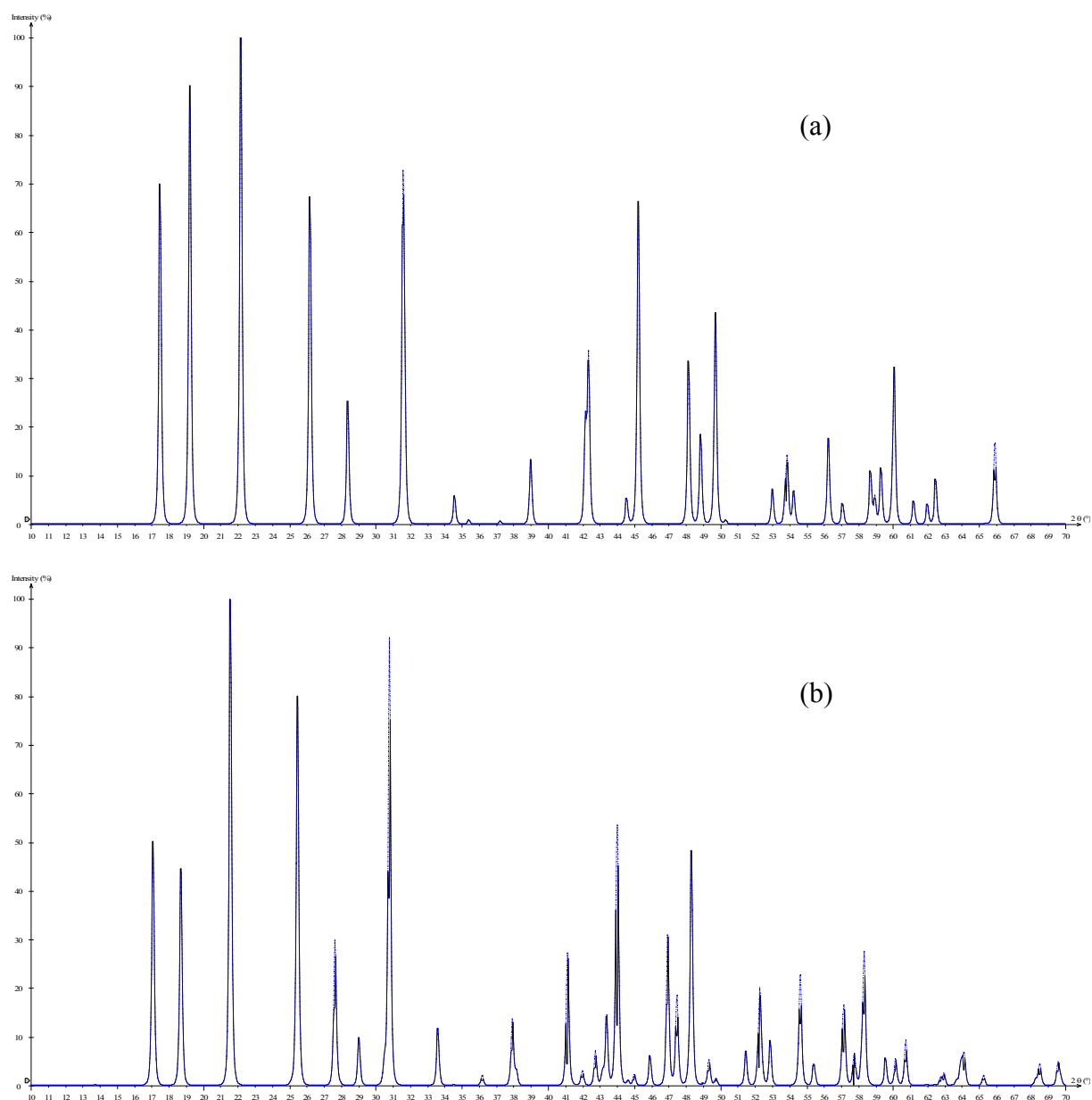


Figure III.4 : Comparaison des diffractogrammes X des composés  $\text{LiYZrF}_8$  (a) et  $\text{LiNaY}_2\text{F}_8$  (b).

I-1-7 Etude par diffraction neutronique du composé  $\text{LiNaY}_2\text{F}_8$ 

La Figure III.5 représente le diagramme de neutrons enregistré à la température ambiante et à la longueur d'onde de 1,2252 Å sur le spectromètre haute résolution 3T2 à Saclay.

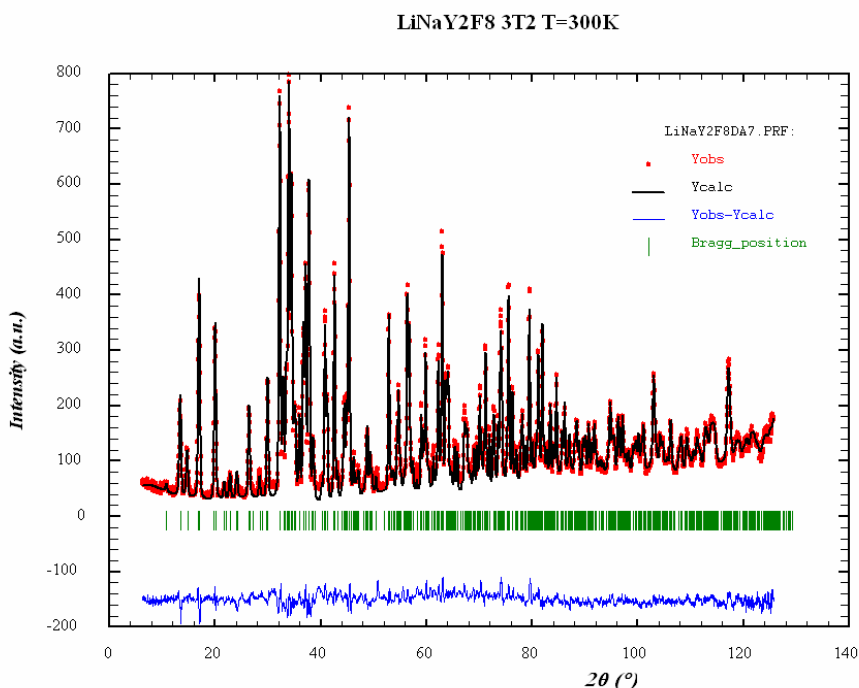


Figure III.5 : Diagrammes de diffraction neutronique, observé, calculé et différence de  $\text{LiNaY}_2\text{F}_8$ .

L'analyse de ce diagramme de neutrons par la méthode de Rietveld [38] à l'aide du programme Fullprof [29] confirme la description de la structure dans le système monoclinique avec le groupe d'espace  $P2_1/m$  (Tableau III.21). Les coordonnées atomiques obtenues à partir de la diffraction neutronique sont rassemblées dans le Tableau III.22 où les coordonnées issues de l'affinement antérieur sur monocristal ont été mentionnées en italique pour comparaison. Le Tableau III.23 permet de comparer les principales distances interatomiques obtenues à partir de la diffraction neutronique d'une part et de la diffraction X sur monocristal d'autre part.

La Figure III.6 représente une vue d'ensemble de la structure projetée selon la direction cristallographique  $[111]$  et montre les canaux pseudo-hexagonaux dans lesquels se situent les ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$ . Rappelons que les ions  $\text{Na}^+$  se trouvent dans le plan des feuillets perpendiculaires à  $[111]$  tandis que les ions  $\text{Li}^+$  se situent à mi-chemin entre les feuillets.



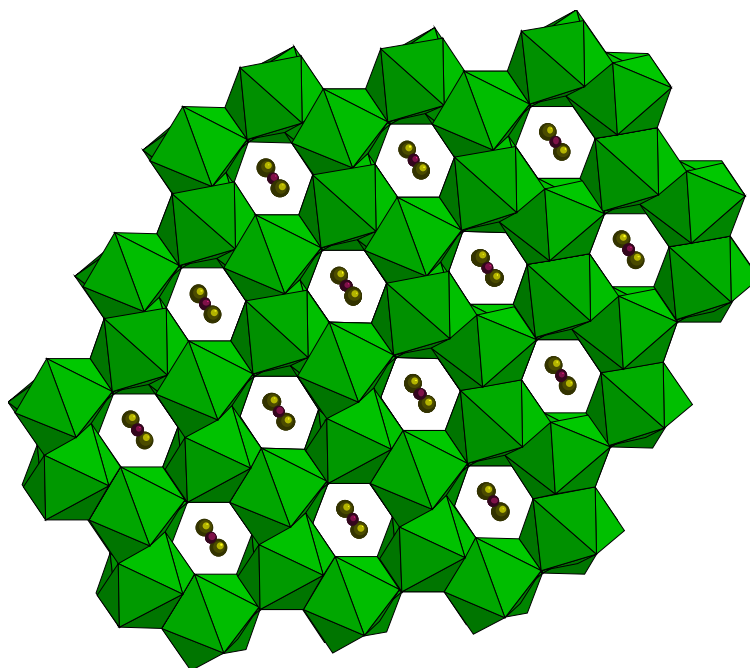


Figure III.6 : Projection de la structure de  $\text{LiNaY}_2\text{F}_8$  suivant  $[1\ 1\ 1]$ .

Tableau III.21 : Caractéristiques cristallographiques, conditions d'enregistrement et détails de l'affinement de  $\text{LiNaY}_2\text{F}_8$  à partir des données de diffraction neutronique.

Formule	$\text{LiNaY}_2\text{F}_8$
Masse molaire ( $\text{g. mol}^{-1}$ )	359,73
Symétrie / groupe d'espace	Monoclinique / $P2_1/m$ (n°11)
a (Å)	6,6555(4)
b (Å)	7,0229(3)
c (Å)	6,6551(4)
$\beta$ (°)	103,202(2)
V (Å <sup>3</sup> )	302,8
Z	2
Paramètres de profil	
U	0,27489
V	- 0,41744
W	0,21899
Domaine angulaire exploré $2\theta$ (°)	6,25 - 125,7
Longueur d'onde	1,2252
Nombre de réflexions mesurées	2390
Nombres de paramètres structuraux	64
Nombre de paramètres de profil	13
Nombre d'atomes	10
$R_F$	4,57
$R_B$	7,28
$R_P$	10,7
$R_{WP}$	13,4
$R_{exp}$	14,35

Tableau III.22 : Coordonnées atomiques de  $\text{LiNaY}_2\text{F}_8$ .

Atomes	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Y(1)	0,4443(14) <i>0,4504(1)</i>	0,25 <i>0,25</i>	0,0793(12) <i>0,0773(1)</i>
Y(2)	0,9233(14) <i>0,9229(1)</i>	0,75 <i>0,75</i>	0,5430(15) <i>0,5497(1)</i>
Na	0,6420(24) <i>0,6547(7)</i>	0,25 <i>0,25</i>	0,6634(23) <i>0,6549(6)</i>
F(1)	0,0934(16) <i>0,0890(9)</i>	0,25 <i>0,25</i>	0,0854(14) <i>0,0885(9)</i>
F(2)	0,3859(17) <i>0,3909(11)</i>	0,25 <i>0,25</i>	0,4058(16) <i>0,3912(11)</i>
F(3)	0,7370(21) <i>0,7452(9)</i>	0,25 <i>0,25</i>	0,3086(21) <i>0,3086(10)</i>
F(4)	0,3108(22) <i>0,3092(10)</i>	0,25 <i>0,25</i>	0,7484(19) <i>0,7461(9)</i>
F(5)	0,9253(15) <i>0,9363(1)</i>	0,0580(11) <i>0,0517(6)</i>	0,6578(14) <i>0,6597(6)</i>
F(6)	0,6613(14) <i>0,6607(7)</i>	0,0466(11) <i>0,0514(0)</i>	0,9461(13) <i>0,9363(7)</i>
Li	0 <i>0</i>	0 <i>0</i>	0 <i>0</i>

Les valeurs en italique correspondent aux résultats de la diffraction X sur monocristal.

Tableau III.23 : Principales distances atomiques (Å) dans  $\text{LiNaY}_2\text{F}_8$ .

Y(1) - F(4)	2,178	<i>2,183(14)</i>	Y(2) - F(2)	2,161	<i>2,201(8)</i>
F(3)	2,183	<i>2,192(6)</i>	F(4)	2,193	<i>2,200(33)</i>
F(6)	2,192 (x2)	<i>2,228(8)</i>	F(3)	2,251	<i>2,185(6)</i>
F(2)	2,2931	<i>2,205(4)</i>	F(5)	2,288 (x2)	<i>2,228(4)</i>
F(6)	2,344 (x2)	<i>2,310(5)</i>	F(5)	2,293 (x2)	<i>2,308(5)</i>
F(1)	2,345	<i>2,411(6)</i>	F(1)	2,501	<i>2,418(6)</i>
< Y - F >	<b>2,259</b>	<b>2,258</b>	< Y - F >	<b>2,286</b>	<b>2,259</b>
Na - F(2)	2,124	<i>2,173(7)</i>	Li - F(1)	1,905 (x2)	<i>1,895(2)</i>
F(5)	2,325 (x2)	<i>2,313(6)</i>	F(6)	2,224 (x2)	<i>2,219(5)</i>
F(6)	2,342 (x2)	<i>2,320(6)</i>	F(5)	2,254 (x2)	<i>2,229(4)</i>
F(4)	2,397	<i>2,4966(4)</i>	< Li - F >	<b>2,128</b>	<b>2,114</b>
F(3)	2,580	<i>2,502(8)</i>			
< Na - F >	<b>2,348</b>	<b>2,348</b>			

La comparaison, dans le composé LiNaY<sub>2</sub>F<sub>8</sub>, des distances atomiques obtenues par diffraction X sur monocristal ou par diffraction neutronique fait apparaître quelques petites divergences. Par exemple les distances Na-F caractéristiques du polyèdre de coordination du sodium s'étalent de 2,173 à 2,502 Å d'après l'affinement des données de la diffraction X sur monocristal et de 2,124 à 2,580 Å d'après la diffraction neutronique. Cependant la moyenne de ces distances est égale à 2,348 Å dans les deux cas. La distance Na-F = 2,173 la plus courte obtenue par diffraction X avait déjà été discutée car inhabituelle [2]. Son raccourcissement de 2% observé à partir de la diffraction neutronique n'a sûrement pas de signification physique particulière. Ce résultat ne corrobore qu'une observation faite à plusieurs reprises qui montre que les affinements sur poudre tendent à amplifier la distorsion des polyèdres laquelle n'a pas davantage de signification physique.

Nous concluons donc cette étude en disant que la diffraction neutronique confirme pleinement la description de la structure de LiNaY<sub>2</sub>F<sub>8</sub> obtenue par diffraction X.

## **I-2 Les systèmes LiF-LnF<sub>3</sub>-TbF<sub>4</sub>**

### **I-2-1 Travaux antérieurs**

#### **I-2-1-1 Etude du système LiF-TbF<sub>4</sub>**

L'étude du système LiF-TbF<sub>4</sub> par diffraction X sur poudre [39] a permis de mettre en évidence deux composés définis de formule Li<sub>4</sub>TbF<sub>8</sub> et Li<sub>2</sub>TbF<sub>6</sub>. L'étude structurale à partir des données de la diffraction X sur poudre [39] a montré que le composé Li<sub>4</sub>TbF<sub>8</sub> est isotype de son homologue Li<sub>4</sub>ZrF<sub>8</sub>. Le composé Li<sub>2</sub>TbF<sub>6</sub> présentait une structure totalement inédite qui fut déterminée à partir des données de la diffraction neutronique sur poudre [25]. Ce composé s'avéra isotype de la forme haute pression  $\alpha$  du fluorure Li<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> [23] et fut à l'origine d'une vaste thématique développée au laboratoire afin de comprendre le comportement cristallographique irrationnel de l'ion Tb<sup>4+</sup> en milieu fluoré [40].

#### **I-2-1-2 Etude des systèmes LnF<sub>3</sub>-TbF<sub>4</sub>**

La première étude des systèmes LnF<sub>3</sub>-TbF<sub>4</sub> connue a été effectuée par M.N. Brekhovskikh et al. [41] qui ont utilisé le difluorure de xénon XeF<sub>2</sub> comme agent fluorant. Cette étude a permis de mettre en évidence des composés LnTb<sub>3</sub>F<sub>15</sub> pour Ln = Sc, Y ;

$\text{Ln} = \text{Dy-Lu}$  auquel s'ajoute le cas particulier  $\text{Ln} = \text{Tb}$  pour lequel le composé  $\text{TbF}_{3,75}$  plus explicitement représenté par l'écriture  $\text{Tb}^{\text{III}}\text{Tb}^{\text{IV}}_3\text{F}_{15}$  a été signalé. Les composés homologues pour  $\text{Ln} = \text{La} \rightarrow \text{Gd}$  n'ont pas été observés.

Les fluorures  $\text{LnTb}_3\text{F}_{15}$  répertoriés ont alors été décrits avec une maille monoclinique de l'ordre de  $250 \text{ \AA}^3$ . A titre indicatif les paramètres de maille du composé  $\text{YTb}_3\text{F}_{15}$  étaient :

$a = 5,228(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 6,227(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 8,182(8) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 105,67(9)$ .

Par la suite tous ces composés  $\text{LnTb}_3\text{F}_{15}$  ont été redécrits dans la symétrie rhomboédrique [42] à l'issue de la publication de la structure du composé  $\text{BiZr}_3\text{F}_{15}$  [16] dont ils s'avèrent être isotopes. Signalons enfin que d'après ces auteurs ces composés  $\text{LnTb}_3\text{F}_{15}$  sont les seuls composés définis des systèmes  $\text{LnF}_3\text{-TbF}_4$  lorsque l'élément  $\text{Ln}$  est un véritable élément lanthanidique.

### I-2-2 Etude prospective des systèmes $\text{LiF-LnF}_3\text{-TbF}_4$

L'étude des systèmes  $\text{LiF-LnF}_3\text{-TbF}_4$  a été réalisée pour  $\text{Ln} = \text{Eu} \rightarrow \text{Lu}$ ,  $\text{Y}$ , à l'exclusion du cas  $\text{Ln} = \text{Tb}$ . Cette étude a été effectuée par diffraction X sur des échantillons pulvérulents obtenus par chauffage sous courant de fluor pur de mélanges stœchiométriques des fluorures de départ  $\text{LiF}$ ,  $\text{LnF}_3$  et  $\text{TbF}_4$ . Elle a permis de mettre en évidence une série de phases inédites de formule  $\text{LiLnTbF}_8$  correspondant à la stœchiométrie  $1 \text{ LiF} + 1 \text{ LnF}_3 + 1 \text{ TbF}_4$ . Nous voyons de suite que ce protocole de synthèse ne peut s'appliquer dans le cas où  $\text{Ln} = \text{Tb}$  puisque le chauffage du trifluorure de terbium  $\text{TbF}_3$  sous courant de fluor pur génère le tétrafluorure  $\text{TbF}_4$ , tout au moins lorsque la température n'excède pas  $550^\circ\text{C}$ . Dans ces conditions le chauffage du mélange  $1 \text{ LiF} + 1 \text{ TbF}_3 + 1 \text{ TbF}_4$  conduirait à une composition  $1 \text{ LiF} + 2 \text{ TbF}_4$  dont on sait qu'elle résulte en un mélange biphasé entre  $\text{Li}_2\text{TbF}_6$  et  $\text{TbF}_4$  comme le montre le rappel des travaux antérieurs concernant le système  $\text{LiF-TbF}_4$ .

#### I-2-2-1 Synthèse des phases $\text{LiLnTbF}_8$

La synthèse de la phase  $\text{LiYTbF}_8$  a été réalisée à  $650^\circ\text{C}$  et le produit obtenu est parfaitement pur. Des produits purs ont été obtenus à  $500^\circ\text{C}$  pour les terres rares de plus petits rayons ioniques, en l'occurrence pour  $\text{Ln} = \text{Ho}$ ,  $\text{Er}$ ,  $\text{Yb}$ ,  $\text{Tm}$  et  $\text{Lu}$ .

Dans le cas du dysprosium le composé obtenu à  $500^\circ\text{C}$  est pratiquement pur. L'examen attentif du diffractogramme X de l'échantillon permet toutefois de déceler quelques

traces de trifluorure de dysprosium  $\text{DyF}_3$  malgré une succession de recuits entrecoupés de broyages.

Le cas  $\text{Ln} = \text{Tb}$  étant mis à part (nous en reparlerons plus loin) nous avons poursuivi la synthèse de cette série de phases avec  $\text{Ln} = \text{Gd}$  et  $\text{Eu}$ . Pour ces deux éléments les phases  $\text{LiLnTbF}_8$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}$  et  $\text{Gd}$ ) ont été mises en évidence mais elles n'ont jamais été obtenues pures. L'augmentation de la température de réaction entraîne une décomposition de la phase  $\text{LiLnTbF}_8$ . Dans le cas du gadolinium les produits de décomposition qui ont été identifiés sont la scheelite  $\text{LiGdF}_4$  et le trifluorure de terbium.

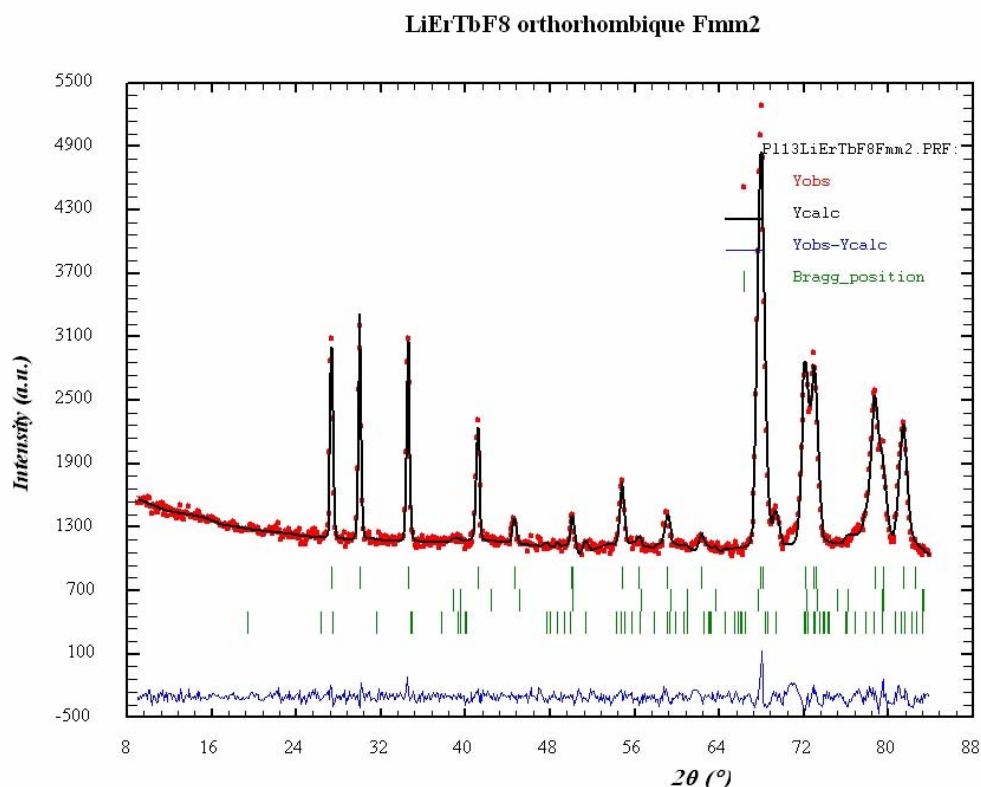
Dans le cas de l'euporium, un premier recuit à  $500^\circ\text{C}$  de l'échantillon s'accompagne de l'apparition du composé  $\text{Li}_2\text{TbF}_6$  tandis qu'un recuit à  $650^\circ\text{C}$  conduit à l'obtention du trifluorure d'euporium  $\text{EuF}_3$  seul.

Il semble donc que les deux composés correspondant aux deux plus grosses terres rares de la série ( $\text{Eu}$  et  $\text{Gd}$ ) soient moins stables que leurs homologues et qu'un abaissement de la température de synthèse ne permet pas d'obtenir une fin de réaction correcte malgré un allongement du temps de réaction.

### I-2-3 Etude par diffraction neutronique du fluorure $\text{LiErTbF}_8$

Nous avons pu remarquer au cours de la caractérisation structurale des phases  $\text{LiLnMF}_8$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ) qu'une ambiguïté subsistait sur la répartition des ions  $\text{Ln}^{3+}$  et  $\text{M}^{4+}$  sur les deux sites cristallographiquement indépendants de la structure et que le traitement des données en introduisant une macule par inversion aboutissait à un ordre rigoureux, à longue distance, entre les ions  $\text{Ln}^{3+}$  et  $\text{M}^{4+}$ . D'autre part le lithium occupait un site à moitié rempli et sa localisation par diffraction X en présence d'éléments aussi lourds que les terres rares ou l'hafnium n'était sûrement pas optimale.

Afin d'optimiser le positionnement du lithium et de confirmer la description de la structure dans le groupe spatial  $\text{Fmm2}$  nous avons testé les données structurales à partir d'un diagramme de neutrons présenté à la Figure III.7. Celui-ci a été enregistré au laboratoire Léon Brillouin à la température de  $1,46\text{ K}$  et à la longueur d'onde de  $2,426\text{ \AA}$ , sur le spectromètre G4.1, dans le cadre d'une étude magnétique. Malheureusement il ne s'agit pas d'un diagramme de neutrons à haute résolution car l'instrument 3T2 dédié à ce type d'enregistrement était en panne de détecteurs à ce moment là.



**Figure III.7 : Diagrammes de diffraction neutronique, observé, calculé et différence de  $\text{LiErTbF}_8$ .**

L'affinement des données de la diffraction neutronique confirme la description de la structure et montre qu'il existe une très forte corrélation entre les taux d'occupation des sites du lithium et du terbium tétravalent. Les meilleurs résultats obtenus correspondent à une légère sous stœchiométrie en  $\text{Li}^+$  et en  $\text{Tb}^{4+}$ . Notons à cet égard que le taux d'occupation du site du lithium est extrêmement sensible et qu'une modification très faible entraîne des variations considérables du facteur d'agitation thermique du lithium. La question qui se pose est de savoir quelle signification physique peut être attribuée à ces observations dans la mesure où le diagramme de neutrons est limité à  $2\theta \approx 84^\circ$ . Par contre une donnée qui corrobore la sous stœchiométrie en lithium est la présence de traces de trifluorure d'erbium et de  $\text{Li}_2\text{TbF}_6$  dans le diagramme de neutrons.

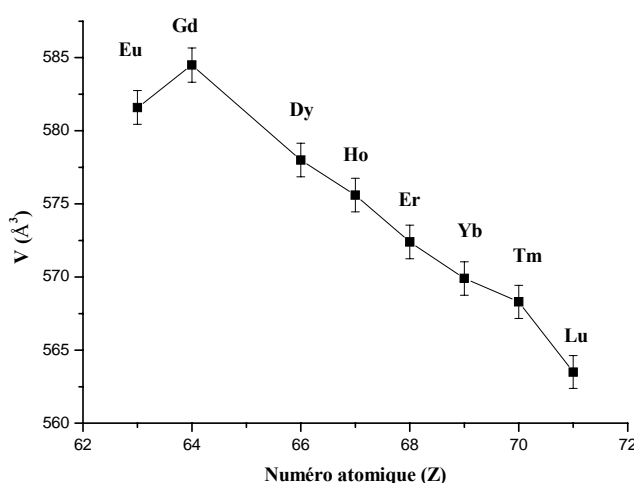
Ce résultat confirme simplement la description des fluoroterbates  $\text{LiLnTbF}_8$  dans la symétrie orthorhombique avec le groupe spatial  $\text{Fmm2}$ . Un diagramme de diffraction neutronique haute résolution s'avère donc nécessaire pour poursuivre cette étude.

### I-2-4 Etudes cristallographique et cristalochimique des phases $\text{LiLnTbF}_8$

Le Tableau III.24 rassemble les caractéristiques cristallographiques des fluoroterbates  $\text{LiLnTbF}_8$  homologues du fluorozirconate  $\text{LiYZrF}_8$ . Nous pouvons remarquer que le rayon ionique de l'ion  $\text{Tb}^{4+}$  étant légèrement supérieur à celui de l'ion  $\text{Zr}^{4+}$ , à coordinence égale, la série des fluoroterbates se prolonge jusqu'à l'euprimum tandis que la série des fluorozirconates s'arrête au terbium.

**Tableau III.24 : Caractéristiques cristallographiques des fluoroterbates  $\text{LiLn}^{\text{III}}\text{Tb}^{\text{IV}}\text{F}_8$ .**

$\text{Ln}^{\text{III}}$	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
<b>Eu</b>	6,930(1)	8,141(1)	10,309(2)	581,6(2)
<b>Gd</b>	6,938(2)	8,173(2)	10,310(2)	584,5(2)
<b>Dy</b>	6,906(1)	8,145(2)	10,276(2)	578,0(2)
<b>Y</b>	6,894(2)	8,131(1)	10,271(2)	575,7(2)
<b>Ho</b>	6,894(1)	8,134(1)	10,264(2)	575,6(2)
<b>Er</b>	6,879(1)	8,118(1)	10,249(2)	572,4(2)
<b>Tm</b>	6,871(2)	8,109(2)	10,229(2)	569,9(2)
<b>Yb</b>	6,863(1)	8,095(2)	10,230(2)	568,3(2)
<b>Lu</b>	6,844(1)	8,073(2)	10,199(2)	563,5(2)



**Figure III.8 : Variation du volume molaire en fonction du numéro atomique de la terre rare pour les fluoroterbates  $\text{LiLnTbF}_8$ .**

En appliquant la relation de Siekierski [30] comme nous l'avons fait précédemment avec les fluorozirconates  $\text{LiLnZrF}_8$  pour calculer le numéro atomique fictif de l'yttrium dans cette série de fluoroterbates nous avons obtenu  $Z_Y(V) = 66,93$ . Bien que légèrement plus faible que la précédente cette valeur permet encore d'affirmer qu'il existe une contribution des orbitales f à la partie covalente de la liaison dans cette famille de fluorures et corrobore également le fait que les orbitales 6s peuvent participer à la covalence dans les composés lanthanidiques comme cela fut évoqué à plusieurs reprises par différents auteurs [43, 44].

## **II- Etude de l'insertion/désinsertion électrochimique des ions $\text{Li}^+$ et $\text{Na}^+$ dans le composé $\text{LiYTbF}_8$**

Les structures cristallines de  $\text{LiNaY}_2\text{F}_8$  [2] et de  $\text{LiYTbF}_8$  font apparaître des canaux pseudo-hexagonaux dans lesquels se situent les ions alcalins (Figure III.9). De ce fait, et par analogie structurale avec les matrices  $\text{LiM}_4\text{F}_{16}$  à porosité ouverte le composé  $\text{LiYTbF}_8$  peut être assimilé à un composé d'intercalation d'ions alcalins. Une modification du degré d'oxydation de l'ion  $\text{Tb}^{4+}$  peut induire l'intercalation d'ions alcalins  $\text{Li}^+$  ou  $\text{Na}^+$ .

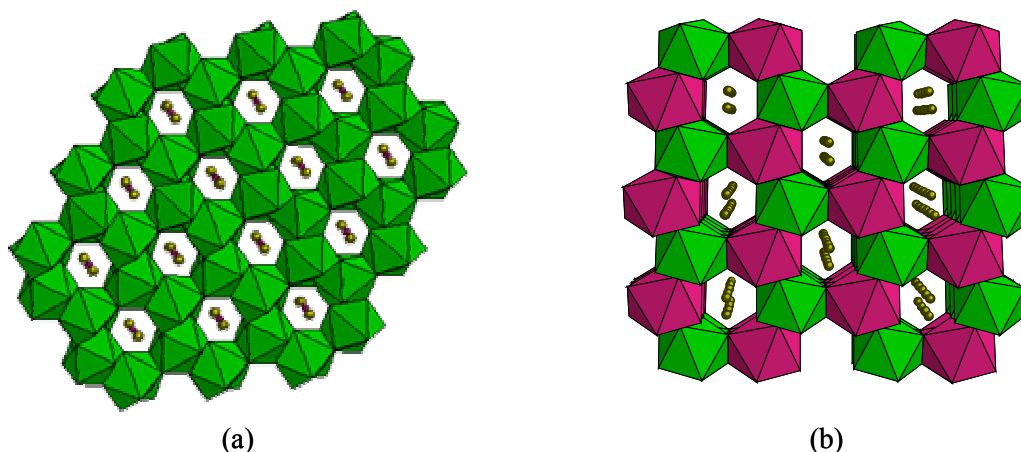


Figure III.9 : Structures de  $\text{LiNaY}_2\text{F}_8$  (a) et  $\text{LiYZrF}_8$  (b), isotypes de  $\text{LiYTbF}_8$ .

En effet, nous avons vu dans le chapitre précédent que l'intercalation par voie électrochimique des ions lithium dans les matrices  $\text{LiM}_4\text{F}_{16}$  et  $\text{MF}_4$  à porosités ouvertes, par réduction partielle du métal tétravalent à l'état trivalent, a permis d'induire des composés à valence mixte et de contrôler le rapport  $\text{M}^{3+}/\text{M}^{4+}$ . A la lumière de ces résultats nous avons



envisagé l'intercalation électrochimique des ions alcalins  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$  dans la matrice d'accueil  $\text{LiYTbF}_8$ , qui présente une structure propice à la diffusion des ions alcalins.

### II-1 Intercalation des ions $\text{Li}^+$ dans $\text{LiYTbF}_8$

L'intercalation électrochimique des ions  $\text{Li}^+$  dans le composé  $\text{LiYTbF}_8$  a été réalisée à partir du système  $\text{Li} // \text{PC-LiClO}_4 (1\text{M}) // \text{LiYTbF}_8\text{-PVDF-NC} (80\text{-}10\text{-}10 \text{ \% en masse})$ . Afin de favoriser l'initiation de la réaction, la température a été élevée à  $60^\circ\text{C}$  comme dans le cas de  $\text{TbF}_4$  (cf chapitre II).

La Figure III.10 montre les quatre premiers cycles obtenus en voltampérométrie cyclique. Avec un départ en réduction, le premier cycle présente une vague cathodique centrée à 2,27 V. Cette valeur est proche de celle obtenue en réduction lors de l'intercalation de  $\text{Li}^+$  dans  $\text{TbF}_4$  (2,24 V à partir du 5<sup>ème</sup> cycle). Les processus se déroulent dès le premier cycle pour  $\text{LiYTbF}_8$  montrant ainsi que ce fluorure  $\text{LiYTbF}_8$  est relativement activable électrochimiquement. La porosité ouverte existe déjà dans le fluorure initial et, de plus, elle possède une dimension suffisante pour accommoder les ions alcalins sans changement structural ce qui n'est pas le cas pour le tétrafluorure de terbium.

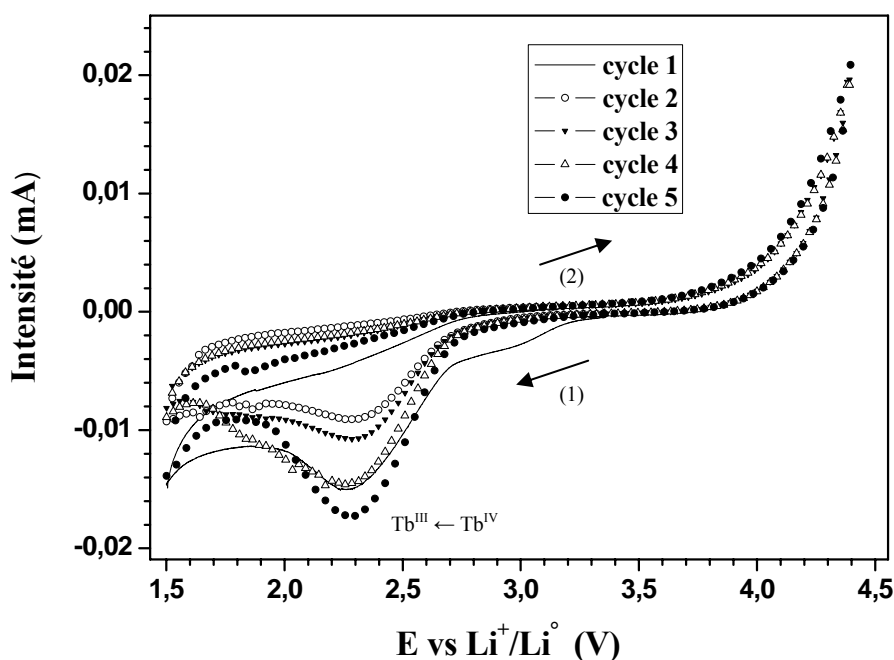


Figure III.10 : Voltampérogrammes mesurés lors de l'intercalation des ions  $\text{Li}^+$  dans la matrice  $\text{LiYTbF}_8$  ( $v = 0,17\text{mV.s}^{-1}$ ).

Le courant anodique mesuré jusqu'à 4,4 V est faible, révélant une réversibilité très limitée. Les voltampérogrammes des cycles suivants confirment cette faible réversibilité. De ce fait, le taux d'intercalation  $x$  dans  $\text{Li}_{1+x}\text{YTb}^{\text{III}}\text{Tb}^{\text{IV}}_{1-x}\text{F}_8$  décroît avec le cyclage, les ions  $\text{Li}^+$  n'étant pas désintercalés, ils s'accumulent dans la matrice rendant l'accommodation d'autres ions plus difficile. La quantité de courant, en oxydation, est systématiquement plus faible que celle en réduction, traduisant une faible réversibilité : le taux d'intercalation (de désintercalation) passe de 0,16 (0,06 en désintercalation) au premier cycle à 0,11 (0,06 en oxydation) au quatrième cycle. De plus, le calcul de la somme des taux d'intercalation ( $\sum x_{\text{réduction}} = 0,54$ ) et de désintercalation ( $\sum x_{\text{oxydation}} = 0,22$ ) pour les premiers cycles permet de définir le nombre d'ions  $\text{Li}^+$  accumulés par unité  $\text{LiYTbF}_8$  puisque la différence de ces grandeurs  $\sum x_{\text{réduction}} - \sum x_{\text{oxydation}} = 0,32$  donne le taux d'ions lithium fixés dans la matrice.

Afin de déterminer le taux maximum d'intercalation  $x$  dans  $\text{Li}_{1+x}\text{YTb}^{\text{III}}\text{Tb}^{\text{IV}}_{1-x}\text{F}_8$  l'étude par voltampérométrie cyclique a été complétée par une étude en mode galvanostatique. La courbe galvanostatique de réduction ne présente aucun plateau pour le premier cycle (Figure III.11). Par contre, un long plateau persiste durant l'oxydation à un potentiel de 4,2 V. Ces observations suggèrent qu'aucun ion lithium supplémentaire ne peut être introduit dans la matrice  $\text{Li}_{1+x}\text{YTbF}_8$ , celle-ci s'avérant saturée en lithium.

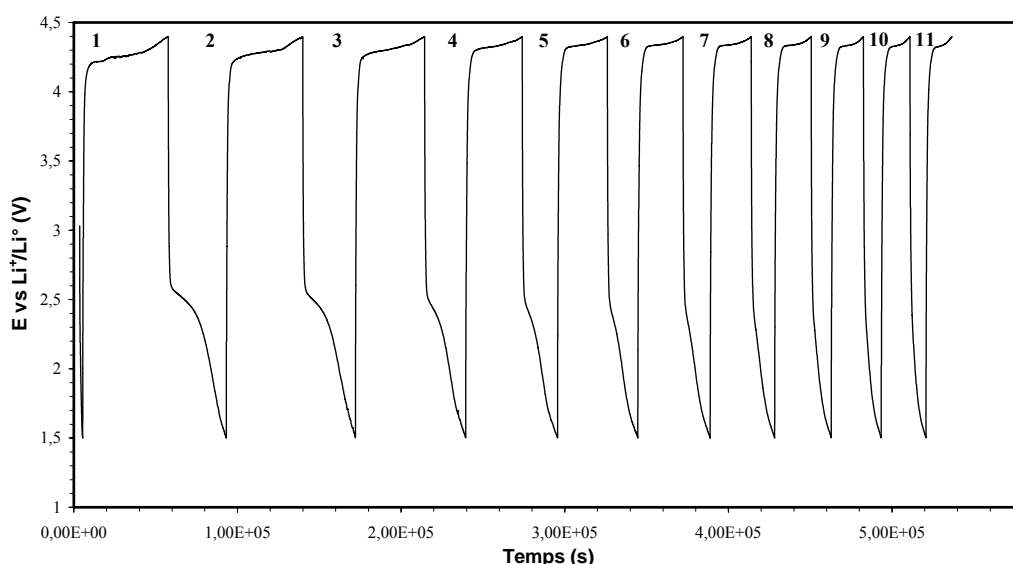
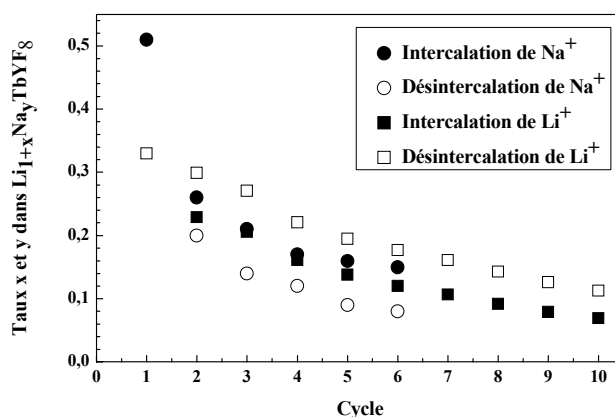


Figure III.11 : Intercalation de  $\text{Li}^+$  dans  $\text{LiYTbF}_8$  en mode galvanostatique.

La valeur calculée du taux de désintercalation pendant ce premier cycle en mode galvanostatique, égale à 0,33, est beaucoup plus élevée que celles précédemment mesurées en voltampérométrie cyclique. Elle correspond en fait, à la quantité d'ions lithium intercalés non réversiblement dans la matrice lors du cyclage préliminaire en voltampérométrie cyclique. Cette observation valide nos hypothèses de non réversibilité du processus voltampérométrique et de saturation en lithium. Après cette désintercalation massive, permise uniquement en mode galvanostatique, le système cycle quasi-réversiblement avec deux plateaux, un en réduction à 2,40 V et l'autre en oxydation à 4,20 V. Au cours des cycles suivants, le taux de désintercalation demeure légèrement supérieur à celui d'intercalation du fait de la décomposition de l'électrolyte consommatrice d'ions lithium. Ainsi, comme pour  $\text{TbF}_4$ , le taux d'intercalation (de désintercalation) diminue régulièrement avec le cyclage de 0,30 (0,22) à 0,10 (0,06) entre le second et dixième cycle respectivement (Figure III.12).



**Figure III.12 : Evolution des taux d'intercalation x et y dans  $\text{Li}_{1+x}\text{Na}_y\text{TbF}_8$  (les indices x et y sont nuls pour l'intercalation des ions sodium et lithium, respectivement)**

### II-1-1 Caractérisation par DRX

Le produit obtenu après intercalation électrochimique des ions  $\text{Li}^+$  dans la matrice  $\text{LiYTbF}_8$  est récupéré, séché dans la boîte à gants puis broyé pour analyse par DRX. La Figure III.13 présente le diffractogramme du composé obtenu en fin de réduction caractérisé par une partie amorphe provenant des constituants du composite NC-PVDF-  $\text{LiYTbF}_8$ . Ce dernier est comparé aux diffractogrammes des fluorures de référence en l'occurrence  $\text{LiYTbF}_8$  et  $\text{LiNaY}_2\text{F}_8$ . Il ressort de cette comparaison que l'accommodation des ions lithium supplémentaires ne semble pas induire d'importante modification structurale. Les paramètres

de maille sont très proches de ceux du composé de départ. Par contre, une diminution des intensités relatives et l'apparition de nouveaux pics sont observées sur le diffractogramme. Ces pics sont communs avec ceux de  $\text{LiNaY}_2\text{F}_8$  (marquées par des astérisx). Le léger réarrangement structural semble conduire à une structure plus proche de  $\text{LiNaY}_2\text{F}_8$  que du composé de départ  $\text{LiYTbF}_8$ . il faut néanmoins souligner que ces deux matrices sont assez proches d'un point de vue cristallographique (Figure III.13).

Ainsi l'intercalation des ions lithium dans la matrice hôte provoque la réduction partielle du terbium tétravalent à l'état trivalent induisant l'apparition d'un nouveau composé à valence mixte de formulation  $\text{Li}_{1+x}\text{YTb}^{\text{III}}_x\text{Tb}^{\text{IV}}_{1-x}\text{F}_8$ .

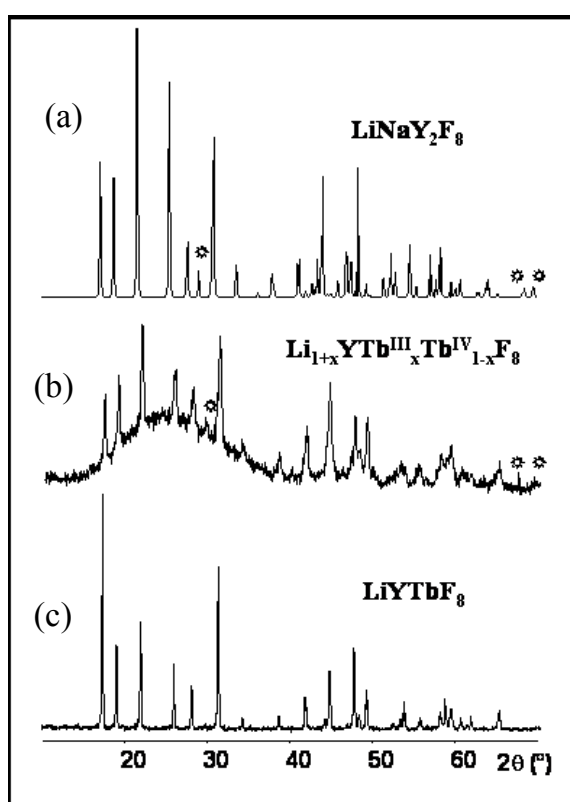


Figure III.13 : Diffractogrammes X du composé intercalé par voie électrochimique (b), de  $\text{LiYTbF}_8$  initial (a) et  $\text{LiNaY}_2\text{F}_8$  (c)

## II-2 Intercalation des ions $\text{Na}^+$ dans $\text{LiYTbF}_8$

L'intercalation des ions  $\text{Na}^+$  dans le composé  $\text{LiYTbF}_8$  a été réalisée avec le système  $\text{Na} // \text{PC-NaClO}_4$  (1M) //  $\text{LiYTbF}_8\text{-PVDF-NC}$  (80-10-10 % en masse), à la température ambiante, avec une vitesse de balayage de  $0,15 \text{ mV.s}^{-1}$ . Dans de telles conditions

expérimentales, 5 cycles s'avèrent nécessaires avant d'accommoder les ions  $\text{Na}^+$  dans la matrice  $\text{LiYTbF}_8$ . Après le cinquième cycle, un pic cathodique, peu intense, apparaît aux environs de 1,83 V associé à l'intercalation des ions  $\text{Na}^+$  dans la matrice. Cependant, comme pour l'insertion des ions  $\text{Li}^+$  dans le fluorure  $\text{LiYTbF}_8$ , l'intercalation de  $\text{Na}^+$  s'est aussi révélée difficile à amorcer. Ainsi pour optimiser les conditions d'intercalation la température a été élevée à  $60^\circ\text{C}$  à partir du sixième cycle. L'intercalation des ions  $\text{Na}^+$  dans la matrice  $\text{LiYTbF}_8$  se produit alors à un potentiel de 1,79 V, se traduisant par un pic cathodique intense (Figure III.14). Ceci montre que le chauffage du système permet d'activer la réduction des ions  $\text{Tb}^{4+}$  en  $\text{Tb}^{3+}$  et l'intercalation de  $\text{Na}^+$ . Le taux d'ions  $\text{Na}^+$  insérés,  $y$  égal à 0,03, est augmenté par chauffage, restant néanmoins faible dans ce mode électrochimique.

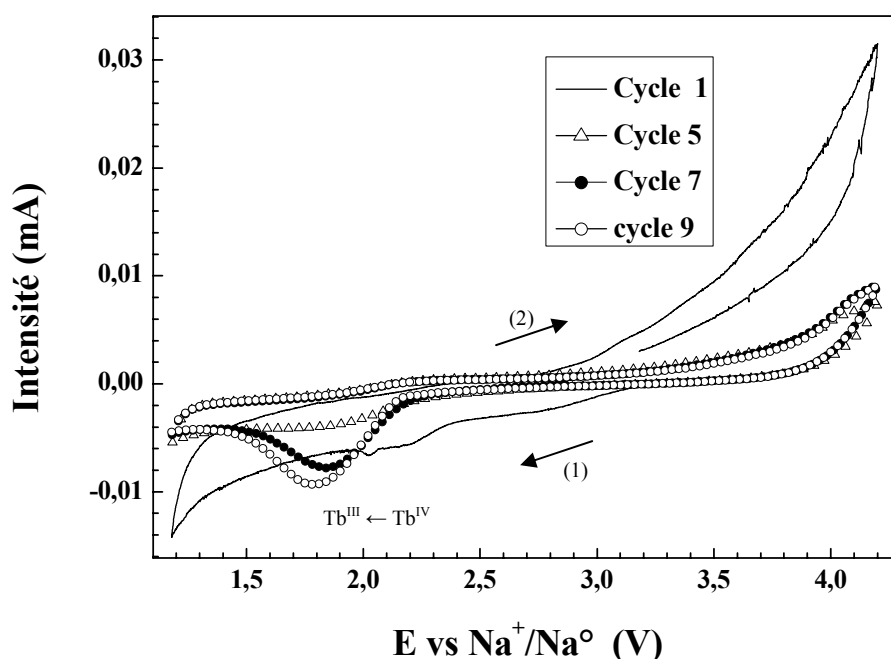


Figure III.14 : Voltampérogrammes mesurés lors de l'intercalation des ions  $\text{Na}^+$  dans la matrice  $\text{LiYTbF}_8$  ( $v = 0,17\text{mV.s}^{-1}$ ).

Afin de déterminer le taux d'intercalation  $y$  dans le composé  $\text{LiNa}_y\text{Tb}^{\text{III}}\text{Tb}^{\text{IV}}_{1-y}\text{F}_8$ , une étude en mode galvanostatique a été réalisée à  $60^\circ\text{C}$  (le courant appliqué étant fixé à  $2,0\ \mu\text{A}$  puis  $3,5\ \mu\text{A}$ ). Pour le premier cycle, la courbe galvanostatique présente un long palier à un potentiel voisin de 1,90 V lors de la première réduction (Figure III.15).

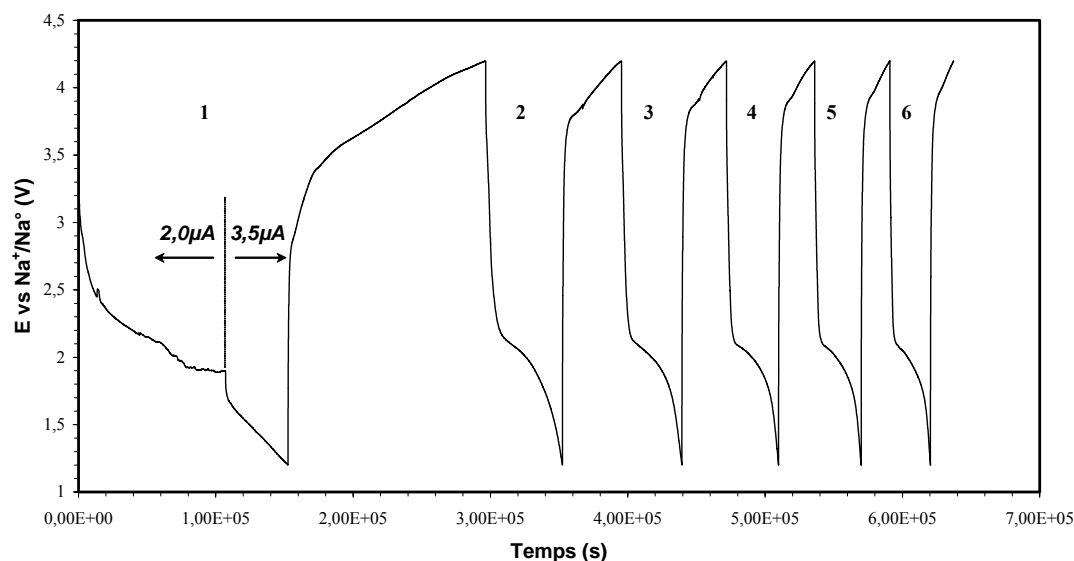


Figure III.15 : Intercalation des ions  $\text{Na}^+$  dans la matrice  $\text{LiYTbF}_8$  en mode galvanostatique.

Ce plateau est caractéristique d'une modification structurale de la phase de départ due à un fort taux d'intercalation  $y$  des ions sodium dans la matrice  $\text{LiYTbF}_8$ . Ainsi le taux d'intercalation  $y$  calculé, égal à 0,51, correspond alors à la formation d'une nouvelle phase de formule  $\text{LiNa}_{0,51}\text{YTb}^{\text{III}}_{0,51}\text{Tb}^{\text{IV}}_{0,49}\text{F}_8$  dans laquelle la moitié des ions  $\text{Tb}^{4+}$  a été réduite en ions  $\text{Tb}^{3+}$ . Le taux de désintercalation mesuré lors de l'oxydation suivante est très élevé, égal à 0,67 supérieur à 0,51, car la décomposition de l'électrolyte est prise en compte pour le taux désintercalation. Par contre, ce plateau apparaît de manière moins évidente pour les cycles suivants en réduction, ceci étant dû à la présence d'une structure figée. A l'exception du premier cycle où ces processus irréversibles interviennent, les taux d'intercalation et de désintercalation sont proches et décroissent de manière similaire lors du cyclage (Figure III.16).

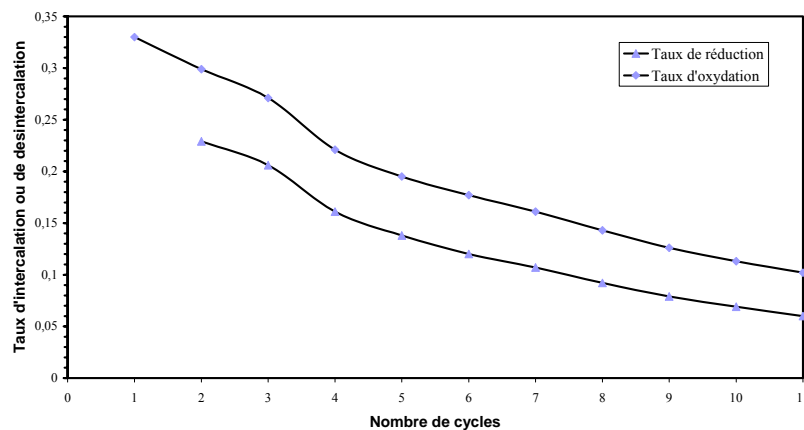
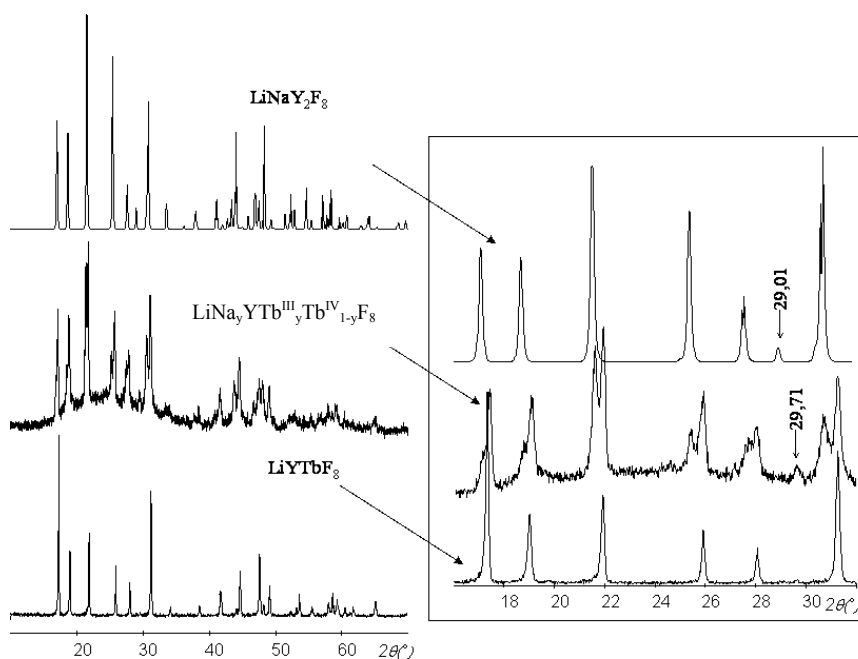


Figure III.16 : Evolution des taux d'intercalation ou de désintercalation en fonction de nombre de cycles.

II-2-1 Caractérisation par DRX

Pour une caractérisation structurale préliminaire, le matériau actif fut cyclé puis réduit jusqu'à 1,2 V. Le diffractogramme X obtenu présente de grandes analogies avec les diffractogrammes de  $\text{LiYTbF}_8$  et  $\text{LiNaY}_2\text{F}_8$  (Figure III.17). La partie amorphe observée, sur le diffractogramme X obtenu, est certainement liée à la présence de noir de carbone et de PVDF. L'analyse de la largeur des raies révèle l'existence d'un système biphasé. De plus, un élargissement de la zone angulaire comprise entre  $16^\circ \leq 2\theta \leq 32^\circ$ , indique la présence de raies caractéristiques de  $\text{LiYTbF}_8$  et un ensemble de raies typiques de  $\text{LiNaYTbF}_8$ .

Ces observations indiquent que la matrice initiale subsiste mais qu'une partie de celle-ci a accommodé des ions sodium pour former le composé  $\text{LiNa}_y\text{YTb}^{\text{III}}_y\text{Tb}^{\text{IV}}_{1-y}\text{F}_8$  dont les caractéristiques structurales se rapprocheraient de celles de  $\text{LiNaY}_2\text{F}_8$ . Cette analyse préliminaire doit cependant être confirmée.



**Figure III.17 : Comparaison du diffractogramme X de  $\text{LiNa}_y\text{YTb}^{\text{III}}_y\text{Tb}^{\text{IV}}_{1-y}\text{F}_8$  avec ceux de  $\text{LiYTbF}_8$  et  $\text{LiNaY}_2\text{F}_8$ .**

## II-2-2 Caractérisation par RMN

Le produit réduit électrochimiquement est séché puis séparé de l'électrode et enfin placé dans le rotor RMN en zircone, toutes ces opérations étant effectuées en boîte à gants sous atmosphère d'argon pour éviter l'hydrolyse et/ou l'oxydation à l'air. L'enregistrement de ce spectre a été effectué, à température ambiante, à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance 300 opérant à 79,4 MHz avec une séquence simple (impulsion  $\pi/2$ -acquisition-recyclage) en rotation à l'angle magique (vitesse de rotation 10 kHz) (Figure III.18). Un temps de recyclage de 6s et une durée d'impulsion de 5  $\mu\text{s}$  ont été appliqués sur 5000 scans (ce nombre élevé s'avère nécessaire compte tenu de la faible quantité d'échantillon). Les déplacements chimiques sont référencés par rapport à un échantillon de chlorure de sodium solide. La résonance mesurée à 0,0 ppm est attribuée en partie au perchlorate de sodium de l'électrolyte déposé à la surface de l'électrode lors de l'évaporation du solvant PC. Le second pic, centré à -17,6 ppm et légèrement asymétrique (la constante de couplage quadrupolaire est donc faible ou nulle), indique la présence d'ions sodium en interaction avec la matrice hôte puisque le déplacement chimique diffère sensiblement de la valeur nulle attendue pour les sels ioniques. Par comparaison, les déplacements chimiques attendus pour des ions sodium se situent entre -10,0 et -30,0 ppm dans des matrices inorganiques de type zéolithe [45, 46, 47] en fonction de leur hydratation et du site cristallographique occupé. Dans des oxalates ternaires cadmium-zirconium-sodium qui possèdent une architecture présentant des similitudes avec  $\text{LiYTbF}_8$  avec des canaux ouverts contenant les ions sodium et des molécules d'eau, les déplacements chimiques mesurés sont -14,3 et -19,4 ppm [48].

Le spectre RMN du  $^{23}\text{Na}$  de  $\text{LiYTbF}_8$  cyclé en mode voltampérométrie avec un arrêt en réduction à 1,20 V confirme donc l'intercalation des ions sodium dans la matrice hôte (Figure III.18).



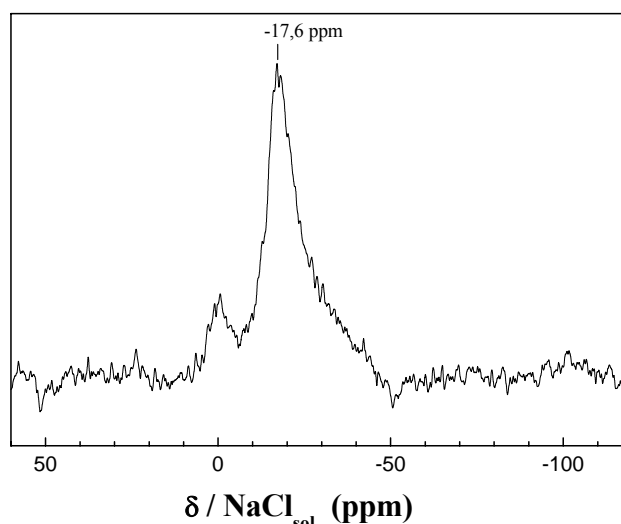


Figure III.18 : Spectre RMN MAS (10 kHz) du  $^{23}\text{Na}$  dans  $\text{LiYTbF}_8$  intercalé par les ions sodium (potentiel d'arrêt en réduction à 1,2 V)

### Conclusion

L'analyse des phases par diffraction X dans les systèmes ternaires  $\text{LiF-LnF}_3\text{-MF}_4$  ( $M = \text{Zr}$  et  $\text{Tb}$ ) sur la stoechiométrie 1 : 1 : 1 a mis en évidence une très large famille de formule  $\text{LiLnMF}_8$ . L'étude structurale sur monocristal a permis de décrire ces composés dans un système orthorhombique avec le groupe d'espace  $\text{Fmm2}$  (n°42). Pour les composés  $\text{LiLnTbF}_8$ , de par leurs structures présentent des porosités ouvertes et la présence de  $\text{Tb}^{4+}$  pouvant se réduire en  $\text{Tb}^{3+}$ , l'intercalation des ions alcalins  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$  a été envisagée.

L'intercalation électrochimique des ions alcalins  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$  dans la matrice fluorée  $\text{LiYTbF}_8$  engendre par réduction partielle des ions  $\text{Tb}^{4+}$  en ions  $\text{Tb}^{3+}$ , la formation de composés à valence mixte. Ceci est favorisé par la présence de porosités ouvertes au sein de la structure de la matrice hôte facilitant l'accommodation des ions  $\text{Li}^+$  ou  $\text{Na}^+$  permettant ainsi d'obtenir des composés de formule  $\text{Li}_{1+x}\text{Na}_y\text{YTb}^{\text{III}}_{x+y}\text{Tb}^{\text{IV}}_{1-x-y}\text{F}_8$  (ou plus explicitement  $\text{Li}_{1,32}\text{YTb}^{\text{III}}_{0,32}\text{Tb}^{\text{IV}}_{0,68}\text{F}_8$  et  $\text{LiNa}_{0,51}\text{YTb}^{\text{III}}_{0,51}\text{Tb}^{\text{IV}}_{0,49}\text{F}_8$ ). Du point de vue structural, les diffractogrammes des composés riches en sodium s'apparentent à celui du composé  $\text{LiNaY}_2\text{F}_8$ .

De façon plus générale, les similitudes structurales entre les fluorures LiNaLn<sub>2</sub>F<sub>8</sub> (Ln = Ho → Lu, Y) et LiLn<sup>III</sup>M<sup>IV</sup>F<sub>8</sub> (Ln = Eu → Lu, Y avec M = Zr<sup>4+</sup>, Hf<sup>4+</sup> et Tb<sup>4+</sup>) ouvrent de larges perspectives pour ces fluoroterbates à valence mixte avec notamment la possibilité d'obtenir par désintercalation des ions lithium et sodium respectivement à partir d'une matrice LiNaM<sup>III</sup>Tb<sup>III</sup>F<sub>8</sub> des composés difficilement accessibles par réaction à l'état solide tels que NaY<sup>III</sup>Tb<sup>IV</sup>F<sub>8</sub> et LiTb<sup>III</sup>Tb<sup>IV</sup>F<sub>8</sub>.

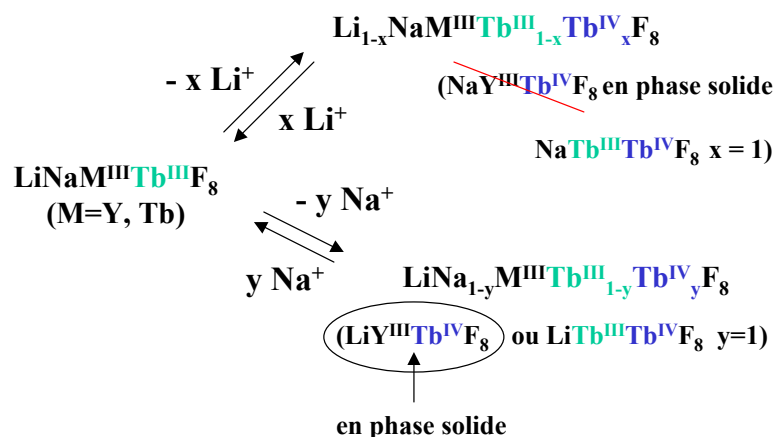


Figure III.19 : Composés obtenus par désintercalation d'ions alcalins à partir du fluorure LiNaM<sup>III</sup>Tb<sup>III</sup>F<sub>8</sub>.

La Figure III.19 résume les multiples possibilités de synthèse par intercalation ou désintercalation d'ions alcalins. Le cas de NaY<sup>III</sup>Tb<sup>IV</sup>F<sub>8</sub> est révélateur de la pertinence de cette nouvelle voie de synthèse. Cette phase n'a pu être obtenue, jusqu'à présent, à l'état solide. La désintercalation totale des ions Li<sup>+</sup> conduirait à cette phase. Jusqu'à présent, seul le composé LiYTbF<sub>8</sub> a été modifié électrochimiquement mais les multiples combinaisons méritent d'être étudiées.

### Références bibliographiques

- [1] M. Josse, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal (2003).
- [2] D. Avignant, D. Zambon, J. Metin & J.C. Cousseins, *Rev. Chim. Miner.* (1984) **t.21**, 771.
- [3] L.H. Guilbert, J.Y. Gesland, A. Bulou & R. Retoux, *Mat. Res. Bull.* (1993) **28**, 923-930.
- [4] R.E. Thoma, G.D. Brunton, R.A. Penneman & T.K. Keenan, *Inorg. Chem.* (1970) **9**, 1096-1101.
- [5] R.E. Thoma, C.F. Weaver, H.A. Friedman, H. Insley, L.A. Harris & H.L. jr. Yakel, *J. Phys. Chem.* (1961) **65** 1096-1099.
- [6] Sa Li, R. Ahuja, B. Johansson, *J. Phys. : Condensed Matter* (2004) **16**, S983-S988.
- [7] D. Errandonea, F.J. Manjon, M. Somayazulu & D. Häusermann, *J. Solid State Chem.* (2004) **177**, 1087-1097.
- [8] A. Grzechnik, K. Friese, V. Dmitriev, H.P. Weber, J.Y. Gesland & W.A. Crichton, *J. Phys. : Condensed Matter* (2005) **17**, 763-770.
- [9] S.N. Achary, A.K. Tyagi, T.K. Seshagiri & V. Natarajan, *Mat. Sci. Eng.* (2006) **B129**, 256-260.
- [10] G.D. Brunton et al. "Crystallographic Data for some Metal Fluorides Chlorides and Oxides", USAEC Report ORNL-3761, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee (1965).
- [11] M. Poulain, M. Poulain & J. Lucas, *Mat. Res. Bull.* (1972) **7**, 319-326.
- [12] M. Poulain, M. Poulain & J. Lucas, *Rev. Chim. Miner.* (1975) **12**, 9.
- [13] Y.M. Korenev, P.I Antipov & N.V. Novoselova, *Zh. Neorg. Khim.* (1980) **25**, 1255.
- [14] M. Poulain & J. Lucas, *J. Solid State Chem.* (1973) **8**, 132-141.
- [15] O. Graudejus et B.G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (1996) **622**, 1601-1608.
- [16] E. Caignol, J. Metin, R. Chevalier, J.C. Cousseins & D. Avignant, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* (1988) **25**, 399-411.
- [17] J.P. Laval, J.F. Gervais, L. Fournès, J. Grannec, P. Gravereau, A. Abaouz & A. Yacoubi, *J. Solid State Chem.* (1995) **118**, 389-396.
- [18] J.P. Laval & A. Abaouz, *J. Solid State Chem.* (1992) **96**, 324-331.
- [19] R.E. Thoma, H. Insley, H.A. Friedman & G.M. Hebert, *J. Chem. Eng. Data* (1965) **10**, **3**, 219-230.

- [20] Y.M. Korenev, A.V. Novoselova, K.K. Glinskii & U.V. Shornikov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater.* (1965) **1**(2), 184.
- [21] P. Dugat, M. El-Ghozzi, J. Metin & D. Avignant, *J. Solid State Chem.* (1995) **120**, 187-196.
- [22] G. Brunton, *Acta Crystallogr.* (1973) **B29**, 2294-2296.
- [23] G. Demazeau, F. Menil, J. Portier & P. Hagenmuller, *C. R. Acad. Sci. Paris* (1971) **273**, 1641.
- [24] A. Grzechnik, V. Dmitriev & H.P. Weber, *J. Phys. Chem. Solids* (2005) **66**, 1769-1774.
- [25] Y. Laligant, A. LeBail, G. Ferey, D. Avignant & J.C. Cousseins, *Eur. J. of Solid State Inorg. Chem.* (1988) **25**, 551-563.
- [26] "International Tables for X-ray Cristallography", Vol IV, Kynoch Press, Birmingham (1968).
- [27] Shelxl-97, G.M. Sheldrick, University of Goettingen, Germany (1997) Release 97-2.
- [28] H.D. Flack & G. Bernardinelli, *Acta Crystallogr.* (1999) **A55**, 908-915.
- [29] FullProf.2k – version 3.30, J. Rodriguez-Carvajal, Laboratoire Léon Brillouin (CEA CNRS), France, 2005.
- [30] S. Siekierski, *J. Solid State Chem.* (1981) **37**, 279.
- [31] D. Zambon, J. Metin, B. Picaud & D. Avignant, *C. R. Acad. Sci.* (1995) **t301**, série II, **17**, 1235.
- [32] S.S. Batsanov, *Uspechi Chim.* (1968) **37**, 778.
- [33] A.A. Kaminskii, A.V. Butashin, J. Hulliger, Ph. Egger, S.N. Bagayev, H.J. Eichler, J. Findeisen, B. Liu, U. Täuber, P. Peuser & S.N. Sulyanov, *J. Alloys Compds* (1998) **275-277**, 442-446.
- [34] M.I. Sirota, B.V. Bukvetskii & V.I. Simonov, *Kristallografiya* (1975) **20**, 642.
- [35] ICSD database Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ), Allemagne (2007).
- [36] A. Dib, M.F. Gorius & S. Aléonard, *J. Solid State Chem.* (1986) **65**, 205.
- [37] A. Aamili, R. Mahiou, C. Linares, D. Zambon, D. Avignant & J.C. Cousseins, *J. Solid State Chem.* (1991) **95**, **2**, 307-312.
- [38] H.M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* (1969) **2**, 65-71.
- [39] D. Avignant, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal (1978).
- [40] M. Guillot, M. El-Ghozzi, D. Avignant & G. Ferey, *J. Solid State Chem.* (1992) **97**, **2**, 400-404.

- [41] M.N. Brekhovskikh, A.I. Popov, Y.M. Kiselev, A.L. Il'inskii, & V.A. Fedorov, *Z. Neorg. Khim.* (1989) **34**, 1021-1024.
- [42] M.N. Brekhovskikh, A.I. Popov, Y.M. Kiselev, A.L. Il'inskii, & V.A. Fedorov, *Russian J. Inorg. Chem.* (1989) **34(4)**, 573-574.
- [43] B. Lewis, J.A. Jackson, J.F. Lemons & H. Taube, *J. Chem. Phys.* (1962) **36**, 694.
- [44] J. Reuben & D. Fiat, *J. Chem. Phys.* (1969) **51**, 4909.
- [45] M. Feuerstein, M. Hunger, G. Engelhardt, J.P. Amoureux, *Solid State Nuc. Mag. Reson.* (1996) **7**, 95
- [46] H. Koller, B. Burger, A. Schneider, G. Engelhardt, J. Weitkamp, *Microporous Mat.* (1995) **5**, 219-232.
- [47] M.F. Ciralo, J.C. Hanson, C.P. Grey, *Microporous and Mesoporous materials* (2001) **49**, 111.
- [48] E. Jeanneau, N. Audebrand, M. Le Floch, B. Bureau, D. Louër, *J. Solid State Chem.* (2003) **170**, 330-338.

## *Conclusion générale*

Ce travail était dévolu à l'étude structurale et physico-chimique de composés fluorés d'éléments tétravalents et s'inscrivait dans une thématique plus générale concernant l'étude cristallographique comparative des fluorozirconates et des fluoroterbates développée depuis de nombreuses années au laboratoire.

Dans un premier temps les investigations menées dans le système  $\text{KF-MnF}_2\text{-ZrF}_4$  ont permis de mettre en évidence le composé  $\text{KMnZrF}_7$  dont l'étude structurale a révélé un ordre cationique rigoureux entre les ions  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Zr}^{4+}$  qui ont des environnements assez proches sous forme de bipyramides pentagonales. Ce fluorure constitue un nouvel exemple de  $\text{Mn}^{2+}$  en coordinence 7, assez rare pour être souligné. Il est ainsi caractérisé par la présence d'une unité structurale  $(\text{MnZrF}_{12})^{6-}$  formée par l'association, par une arête, de deux bipyramides  $(\text{MnF}_7)^{5-}$  et  $(\text{ZrF}_7)^{3-}$ . La structure tridimensionnelle résulte de l'empilement de feuillets au sein desquels ces unités structurales s'associent entre elles par des arêtes et des sommets. Deux autres unités structurales de base peuvent également être choisies pour décrire ce type structural. La première résulte de l'association d'une bipyramide  $(\text{MnF}_7)^{5-}$  et d'une bipyramide et se formule  $(\text{MnZrF}_{13})^{7-}$ . La deuxième, de même formule, est issue de l'association de ces mêmes bipyramides par un sommet axial. L'intérêt de ces différentes descriptions provient de l'analogie structurale entre ce composé  $\text{KMnZrF}_7$  et le fluorure  $\beta\text{-KYb}_2\text{F}_7$  qui montre que les terres rares de petites tailles au moins peuvent substituer les paires  $\text{Mn}^{2+} - \text{Zr}^{4+}$ .

Ainsi ce fluorozirconate peut être pressenti comme matrice d'accueil pour exploiter les propriétés de luminescence de petites terres rares et en particulier l'ytterbium et de l'erbium pour ses applications dans le domaine de la up-conversion. Elle offre ainsi plusieurs possibilités de substitution, sans compensation de charge, de paires  $\text{Mn}^{2+} - \text{Zr}^{4+}$  par deux ions terres rares, ce qui permet de moduler à priori les propriétés optiques de ces ions.

Cette étude prospective du système  $\text{KF-MnF}_2\text{-ZrF}_4$  et en particulier la reprise de l'étude du système binaire  $\text{KF-ZrF}_4$  qui le délimite n'a pas permis de valider l'existence du composé  $\text{K}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$  précédemment signalé, existence qui paraissait d'autant plus probable que le fluoroterbate  $\text{K}_7\text{Tb}_6\text{F}_{31}$  existe.

Par contre cette investigation confirme la présence, dans ce système  $\text{KF-ZrF}_4$  d'un composé  $\text{K}_3\text{Zr}_2\text{F}_{11}$  dont la signature par diffraction X a clairement pu être identifiée. Elle a aussi révélé l'existence d'une variété polymorphique  $\delta$  de  $\text{KZrF}_5$  inédite et obtenue uniquement par synthèse sous atmosphère de fluor.

Dans la deuxième partie de ce travail nous avons abordé l'étude de composés fluorés à valence mixte contenant des éléments lanthanides ou actinides aux degrés d'oxydation + 3

et + 4. Dans un premier temps nous avons déterminé la structure cristalline du fluorure  $\text{Li}_{5,5}\text{Ce}_{12}\text{F}_{50}$  à partir des données de la diffraction X sur monocristal et de données issues du synchrotron. Cette étude a montré que dans cette structure le cérium coexiste aux degrés d'oxydation + 3 et + 4 avec des sites de cérium trivalent pur, des sites de cérium tétravalent pur et des sites mixtes  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ . Un ordre à longue distance s'établit entre les ions  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{4+}$  au sein de couches perpendiculaires à la direction cristallographique  $[0\ 1\ 0]$ . Ces couches sont pontées entre elles par des polyèdres de coordinence 8 au sein desquels les ions  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{4+}$  sont en distribution statistique. Cet enchaînement polyédrique délimite des canaux parallèles à la direction  $[1\ 0\ 1]$  dans lesquels se situe une partie des ions  $\text{Li}^+$  dits "mobiles" et des cages qui accommodent le reste des ions  $\text{Li}^+$  dits "bloqués". L'existence de ces deux types d'ions lithium a été confirmée par une étude RMN haute résolution sur le  $\text{Li}^{7+}$ . Ce composé apparaît en fait comme un point particulier d'un domaine d'homogénéité lié à l'intercalation ou à la désintercalation des ions  $\text{Li}^+$  qui s'accompagne d'un rééquilibrage des charges cationiques + 3 et + 4 sur les sites de cérium mixtes.

A la lumière des résultats acquis lors de cette étude et de résultats antérieurs concernant les fluorures de terbium à valence mixte nous avons repris l'investigation des phases de formule  $\text{LiM}_4\text{F}_{17}$  ( $M = \text{Ce}, \text{U}, \text{Th}$ ) signalées depuis plus d'un demi-siècle mais n'ayant fait l'objet d'aucune caractérisation structurale. Nos travaux ont révélé qu'il s'agissait en fait d'un point particulier de phases non stœchiométriques  $\text{Li}_{x+y}\text{M}^{\text{III}}_x\text{M}^{\text{IV}}_{1-x}\text{F}_{4+y}$  à valence mixte III/IV. Notons à cet égard que la phase au thorium constitue l'un des très rares exemples où cet élément a pu être stabilisé au degré d'oxydation + 3. Les structures à porosités ouvertes de ces phases nous ont incités à entreprendre l'étude de l'insertion (désinsertion) des ions  $\text{Li}^+$  par voie électrochimique puis par voie chimique. Ces processus ont été suivis par RPE et par RMN et ont permis d'établir sans ambiguïté que l'insertion de lithium dans des tétrafluorures tels que  $\text{CeF}_4$ ,  $\text{UF}_4$  ou  $\text{ThF}_4$  s'accompagne d'une réduction partielle simultanée des cations  $\text{M}^{4+}$  à l'état  $\text{M}^{3+}$  assortie de l'apparition de phases à valence mixte.

La dernière partie de ce travail consacrée à l'étude prospective des systèmes  $\text{LiF-LnF}_3\text{-MF}_4$  ( $M = \text{Zr}, \text{Tb}$ ) a permis de mettre en évidence une très large famille de fluorures de formule générale  $\text{LiLnTbF}_8$  ( $\text{Ln} = \text{Eu} \rightarrow \text{Lu}, \text{Y}$ ;  $M = \text{Zr}, \text{Tb}$ ). ces composés cristallisent dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace non centrosymétrique  $\text{Fmm}2$  et présentent une structure à porosité ouverte laissant apparaître des canaux pseudo-hexagonaux parallèlement à la direction cristallographique  $[1\ 1\ 0]$ . Dans ces phases les cations trivalents et tétravalents sont en coordinence 8 dodécaédrique et présentent à priori un ordre à longue



distance rigoureux. Toutefois dans le cas des fluoroterbates une étude par diffraction neutronique sommaire, dans la mesure où nous ne disposions pas de diagramme de neutrons de haute résolution, tend à montrer qu'il peut exister un petit domaine de non stœchiométrie entre la composition nominale et le trifluorure d'élément lanthanidique. Ces fluorures  $\text{LiLnMF}_8$  présentent de grandes analogies structurales avec les phases  $\text{LiNaLn}_2\text{F}_8$  précédemment étudiées au laboratoire. Ces dernières possèdent aussi une structure à porosité ouverte matérialisée par des canaux hexagonaux parallèles à la direction cristallographique  $[1\ 1\ 1]$ . Cette architecture propice à l'intercalation ou à la désintercalation des ions alcalins nous a permis d'initier un nouveau mode de synthèse par voie électrochimique qui, dans le cas des fluoroterbates, conduit à de nouvelles phases à valence mixte III/IV du terbium. Ces résultats préliminaires permettent d'envisager d'appliquer ce processus par la synthèse de nouveaux fluorures à valence mixte et à porosité ouverte.

## **I- Synthèse et purification des composés**

### **I-1 Produits de départ**

#### I-1-1 Fluorures monovalents

Les fluorures alcalins utilisés sont des produits commerciaux (Strem Chemicals) de pureté supérieure à 99,9 % que nous avons traités sous vide avant de les utiliser. Le fluorure de thallium a été obtenu par neutralisation incomplète d'une solution aqueuse d'acide fluorhydrique bouillante par le carbonate thalleux, suivie d'une évaporation au bain de sable jusqu'à siccité. L'extrait sec, broyé, est alors chauffé pendant quelques heures à 200°C sous courant d'azote afin d'éliminer les dernières traces d'eau et d'acide.

#### I-1-2 Fluorures bivalents

Les fluorures d'éléments alcalino-terreux sont des produits commerciaux (Strem Chemicals) de pureté supérieure à 99,9 % ayant subi un traitement de fluoration à 400°C avant utilisation. Les fluorures  $\text{NiF}_2$ ,  $\text{CoF}_2$ ,  $\text{MnF}_2$  ont été préparés sous atmosphère d'acide fluorhydrique anhydre afin de préserver l'état d'oxydation + 2 de l'élément de transition. Quant à  $\text{PbF}_2$ , produit commercial, il a subi un traitement sous vide pour éliminer toute trace d'humidité.

#### I-1-3 Fluorures trivalents

Les trifluorures d'yttrium, de gadolinium, d'euporium, de dysprosium, d'holmium et d'erbium sont des produits commerciaux (Strem Chemicals) de haute pureté. Les trifluorures de thulium, d'ytterbium et de lutécium ont été synthétisés à partir des sesquioxides, produits commerciaux (Strem Chemicals) de haute pureté, par attaque par l'acide fluorhydrique en solution aqueuse ( $\text{HF}$  à 40%) puis évaporation au banc de sable suivie d'un traitement sous courant de fluor gazeux à 500°C pendant quelques heures.

#### I-1-4 Fluorures tétravalents

Les tétrafluorures  $ZrF_4$  et  $CeF_4$  ont été préparés par fluoration de l'oxyde  $MO_2$  correspondant sous courant de fluor à 500°C pendant quelques heures.

Le tétrafluorure de terbium a été synthétisé à partir de l'oxyde  $Tb_4O_7$ , produit commercial (Strem Chemicals) de pureté supérieure à 99,9 %, par fluorations successives sous courant de fluor gazeux à 500-550°C entrecoupées de broyage.

Le tétrafluorure de thorium est un produit commercial (Strem Chemicals) de pureté supérieure à 99,9 % retraité sous courant de fluor avant utilisation.

Le tétrafluorure d'uranium est un produit commercial (Merck), préalablement déshydraté sous courant d'acide fluorhydrique anhydre à 600°C avant utilisation.

#### I-2 Synthèse des composés

La synthèse des composés des systèmes  $MF - M'F_3 - M''F_4$  ( $M$  = éléments alcalins,  $M' = Eu \rightarrow Lu$ , à l'exclusion du terbium, et  $Y$ ,  $M'' = Zr, Tb, Ce$  et  $Th$ ) a été effectuée en chauffant en nacelle de nickel sous courant de fluor pur les mélanges stœchiométriques à des températures s'échelonnant selon les cas entre 500 et 750°C.

Les mélanges réactionnels sont introduits dans une enceinte purgée sous courant d'azote avant d'établir une circulation de fluor gazeux. Le débit de celui-ci est contrôlé à l'aide d'un barboteur en KELF rempli d'huile Voltalef et placé en amont de l'enceinte réactionnelle (Figure IV.1).

En fin de réaction, après refroidissement du four jusqu'à la température ambiante, l'enceinte réactionnelle est balayée par un courant d'azote afin d'éliminer le fluor résiduel. Celui-ci est piégé à la sortie de l'enceinte par une tour de destruction chimique en monel contenant de la chaux sodée.

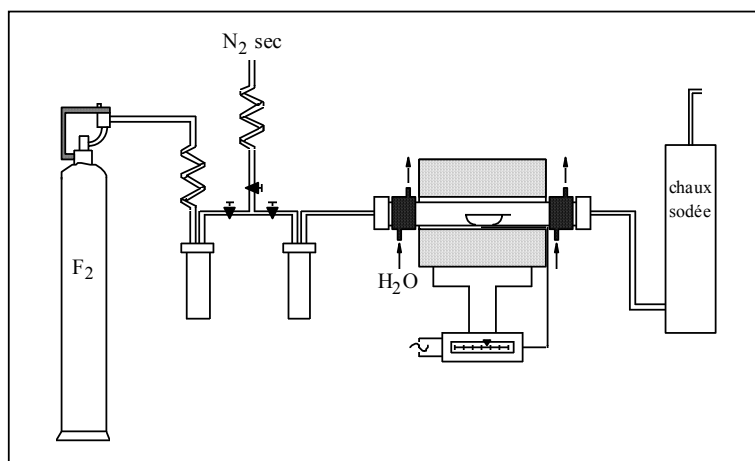


Figure IV.1 : Schéma du four à circulation de fluor.

## II- Identification et caractérisation structurale des échantillons

### II-1 Diffraction des rayons X et diffraction neutronique sur poudre

#### II-1-1 Diffraction des rayons X

L'identification de nos composés ainsi que les caractérisations structurales de certains d'entre eux par la méthode de Rietveld [1] ont été réalisées à partir de diffractogrammes de poudre. Ces diagrammes de poudre ont été enregistrés à l'aide de diffractomètres Siemens D500 ou Philips X'Pert suivant une géométrie de Bragg–Brentano (Figure IV.2).

Le goniomètre positionne l'échantillon qui subit une rotation à vitesse angulaire constante. La radiation  $K_{\alpha_1}$  du cuivre ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ) sélectionnée à l'aide d'un monochromateur arrière à lame de graphite a été utilisée. Le rayonnement issu du tube de rayons X est diffracté par l'échantillon puis capté par un détecteur. L'ensemble est piloté par un ordinateur ce qui permet l'acquisition des données et leur représentation graphique sous forme d'un tracé en continu. Des enregistrements lents ont été faits en mode pas à pas (pas de  $0,012^\circ / 0,028^\circ$ ) avec des temps d'acquisition de 27 à 53 s par pas. Les réglages "optiques" (fentes de Soller et fentes de réception) ont été optimisés pour augmenter la résolution. Des diffractogrammes enregistrés en fentes fixes ont permis d'effectuer des affinements de structure cristalline par la méthode de Rietveld.

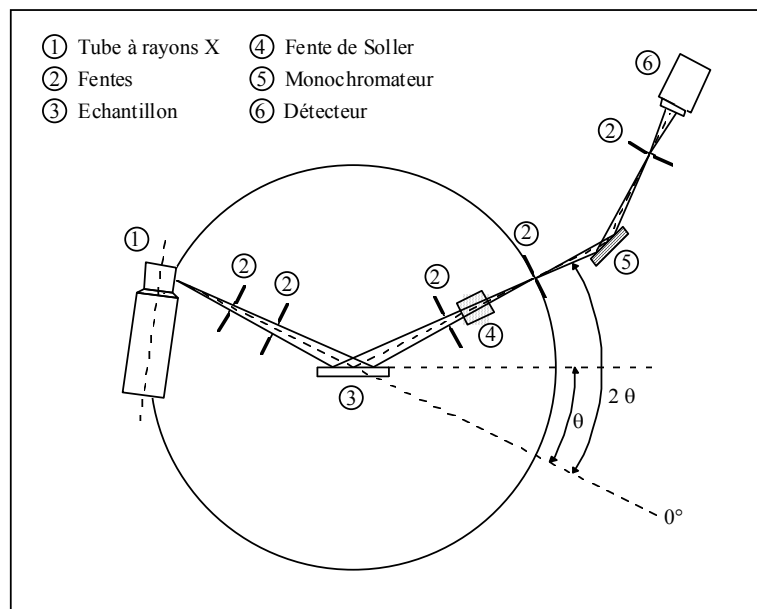


Figure IV.2 : Schéma de principe du diffractomètre de poudre.

Cette technique de base pour la caractérisation structurale de la matière cristallisée repose sur le fait que la longueur d'onde des rayons X est du même ordre de grandeur que les distances interatomiques. Les rayons X qui sont des ondes électromagnétiques interagissent avec les électrons des atomes. Ainsi les résultats de la diffraction des rayons X permettent d'avoir accès aux cartes de densité électronique propre, donc pour un atome donné de numéro atomique  $Z$ , à ses  $Z$  électrons correspond un facteur de forme atomique (facteur de diffusion atomique).

Sur l'ensemble de la maille cristalline, l'amplitude diffractée par tous les atomes est appelée facteur de structure et s'écrit comme suit :

$$F_{hkl} = \sum_j N_j f_j \exp \left( -b_j \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right) \exp i2\pi (hx_j + ky_j + lz_j)$$

avec  $N_j$  : nombre d'atomes

$f_j$  : facteur de diffusion de l'atome  $j$

$b_j$  : facteur de déplacement atomique isotrope de l'atome  $j$

$x_j, y_j, z_j$  : coordonnées réduites de l'atome  $j$

L'intensité diffractée correspond au carré du module du facteur de structure :

$$I = k F_{hkl} \cdot F_{hkl}^*$$

Adaptation de la méthode de Rietveld au traitement des données de la diffraction X sur poudre

La méthode de Rietveld est une méthode relativement nouvelle et puissante pour extraire des informations structurales détaillées à partir des données de la diffraction X et de la diffraction neutronique sur poudre. En fait cette méthode initialement adaptée au traitement des données de la diffraction neutronique fut attendue avec succès à celui des données de la diffraction X.

Plus précisément la méthode Rietveld est une procédure dans laquelle des affinements par moindres carrés sont effectués jusqu'à obtenir le meilleur accord possible entre le diffractogramme de poudre observé (expérimental) pris dans son ensemble et le diffractogramme calculé (théorique) sur la base de modèles structuraux affinés simultanément avec les effets d'optique de la diffraction, les facteurs instrumentaux et d'autres caractéristiques spécifiques tels que les paramètres du réseau cristallin, par exemple.

La quantité minimisée dans l'affinement par moindres carrés est le résidu  $S_y$  :

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2$$

où  $w_i = \frac{1}{y_i}$   $y_i$  = intensité observée au  $i^{\text{ème}}$  pas

$y_{ci}$  = intensité calculée au  $i^{\text{ème}}$  pas

Typiquement plusieurs réflexions de Bragg contribuent à l'intensité  $y_i$  observée en n'importe quel point  $i$  du diffractogramme choisi arbitrairement.

Les intensités calculées  $y_{ci}$  sont déterminées à partir des valeurs de  $|F_K|^2$  calculées à partir d'un modèle structural en sommant les contributions de plusieurs réflexions de Bragg voisines et le fond continu :

$$y_{ci} = S \sum_K L_K |F_K|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_{Ki}) P_K A + y_{bi}$$

où :

$S$  est le facteur d'échelle

$K$  représente les indices de Miller  $h, k, l$  pour un pic de Bragg

$L_K$  contient les facteurs de Lorentz, polarisation et la multiplicité

$\Phi$  est la fonction de profil de la réflexion

$P_K$  est la fonction d'orientation préférentielle

$A$  est un facteur d'absorption

$F_K$  est le facteur de structure pour la  $K^{\text{ème}}$  réflexion de Bragg

$y_{bi}$  est l'intensité du fond continu au  $i^{\text{ème}}$  pas

La fonction de profil  $\Phi$  d'une réflexion prend en compte des effets dus aux caractéristiques instrumentales et d'autre part plus spécifiques à l'échantillon tels que les aberrations dues à l'absorption, le déplacement de l'échantillon ou l'élargissement lié à la taille des cristallites et aux microcontraintes.

Les fonctions de profil de raies analytiques disponibles dans la plupart des programmes couramment utilisés englobent deux fonctions de type pseudo-Voigt différentes, une fonction Pearson VII et des fonctions gaussienne et lorentzienne ainsi qu'une fonction lorentzienne modifiée. Ces fonctions sont listées dans le tableau suivant :

Fonctions	Noms
$\frac{C_0^{1/2}}{H_k \pi^{1/2}} \exp \left( -C_0 (2\theta_i - 2\theta_{Ki})^2 / H_k^2 \right)$	gaussienne G
$\frac{C_1^{1/2}}{\pi H_k} \frac{1}{\left[ 1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_{Ki})^2}{H_k^2} \right]}$	lorentzienne L
$\frac{2 C_2^{1/2}}{\pi H_k} \frac{1}{\left[ 1 + C_2 \frac{(2\theta_i - 2\theta_{Ki})^2}{H_k^2} \right]^2}$	Lorentzienne modifiée 1
$\frac{C_3^{1/2}}{2 H_k} \frac{1}{\left[ 1 + C_3 \frac{(2\theta_i - 2\theta_{Ki})^2}{H_k^2} \right]^{3/2}}$	Lorentzienne modifiée 2
$\eta L + (1 - \eta) G$	pseudo-Voigt pV
$\frac{C_4}{H_k} \left[ 1 + 4 \left( 2^{1/m} - 1 \right) \frac{(2\theta_i - 2\theta_{Ki})^2}{H_k^2} \right]^{-m}$	Pearson VII
$TCHZ = \eta L + (1 - \eta) G$	Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt modifiée Mod TCH pV

où  $H_K$  est la largeur à mi-hauteur de la  $K^{\text{ème}}$  réflexion

$$C_0 = 4 \ln 2$$

$$C_1 = 4$$

$$C_2 = 4 (2^{1/2} - 1)$$

$$C_3 = 4 (2^{2/3} - 1)$$

$$C_4 = \frac{2 \left| \frac{m}{m-0,5} (2^{1/m} - 1) \right|^{1/2}}{\pi^{1/2}}$$

Pour des données en dispersion angulaire, la variation de la longueur  $H$  de la réflexion mesurée à mi-hauteur a été modélisée par la fonction de Caglioti [2]:

$$H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$$

où les paramètres  $U$ ,  $V$  et  $W$  sont affinales.

Pour des profils de raies de données expérimentales provenant d'instruments à haute résolution on considère que les profils instrumentaux sont suffisamment étroits, si bien que l'élargissement des profils de diffraction intrinsèques dus aux défauts des échantillons constitue une contribution importante non prise en compte par la formule de Caglioti.

Dans ce cas la fonction de profil observé est le produit de convolution de la fonction de profil instrumental  $g(x)$  par la fonction de profil de diffraction intrinsèque  $f(x)$  et peut être représentée par la relation :

$$h(x) = \int g(x') f(x - x') dx'$$

où  $x = 2\theta_i - 2\theta_K$  et  $x'$  est la variable d'intégration dans le même domaine  $x$ .

Le programme Fullprof fonctionne en minimisant la quantité suivante :

$$\sum_i w_i [y_i^{\text{obs}} - y_i^{\text{calc}}(\beta)]^2$$

où  $\beta = \{\beta_1 \dots \beta_n\}$  représente l'ensemble des paramètres affinis.

La qualité de l'accord entre les profils observés et calculés est mesurée par les facteurs d'accord conventionnels suivants :



♦ Profil pondéré :

$$R_{wp} = 100 \left[ \frac{\sum_i w_i |y_i^{obs} - y_i^{calc}|^2}{\sum_i w_i (y_i^{obs})^2} \right]^{1/2}$$

♦ Profil :

$$R_p = 100 \frac{\sum_i |y_i^{obs} - y_i^{calc}|}{\sum_i y_i^{obs}}$$

♦ "Bragg" :

$$R_B = 100 \frac{\sum_i |I_k^{obs} - I_k^{calc}|}{\sum_i I_i^{obs}}$$

♦ "Expected" :

$$R_{exp} = 100 \left[ \frac{n - p}{\sum_i w_i (y_i^{obs})^2} \right]^{1/2}$$

♦  $\chi_N^2$  :

$$\chi_N^2 = \frac{\sum_i w_i |y_i^{obs} - y_i^{calc}|^2}{n - p} = \left[ \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 = S^2$$

où  $n - p$  est le nombre de degrés de liberté,  $p$  étant le nombre de paramètres affinés.  
Le facteur de reliabilité le plus représentatif de la qualité du "fit" est le facteur  $R_{wp}$ .

Un autre critère très utilisé, désigné par la lettre  $s$  est la "qualité du fit". Celle-ci peut être considérée comme satisfaisante dès que  $s$  atteint la valeur 1, 3 ou moins

$$s = \left( \frac{S_y}{N-P} \right)^{1/2} = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$$

### II-1-2 Diffraction neutronique

Les neutrons sont des particules électriquement neutres, de masse  $m = 1,67 \cdot 10^{-27}$  kg voisine de celle du proton, possédant un spin 1/2.

Les neutrons thermiques de longueurs d'onde de l'ordre de 1 à 2 Å, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que celles des rayons X et de la périodicité des structures cristallines sont par conséquent diffractés par les milieux cristallisés.

Les neutrons étant des particules non chargés, leur pouvoir pénétrant dans la matière est sensiblement plus élevé que celui des rayons X.

Contrairement à la diffraction des rayons X causée par les électrons la diffraction des neutrons est essentiellement un phénomène nucléaire, tout au moins en l'absence de moments magnétiques électroniques.

L'amplitude diffractée est donnée par une relation en tous points semblable à celle qui vaut pour les rayons X.

$$G_m(hkl) = \sum b_k \exp i2\pi (h x_k + k y_k + l z_k)$$

où  $b_k$  est la longueur de Fermi du noyau qui représente le pouvoir diffractant du  $k^{\text{ième}}$  noyau de coordonnées  $x_k, y_k, z_k$ .

La longueur de Fermi est proportionnelle au rayon du noyau  $R$  et dépend en plus d'un terme  $T$  fonction de la proximité d'un niveau de résonance dans le noyau :

$$b = R - T$$

Selon les valeurs relatives de  $R$  et de  $T$  la longueur de Fermi peut être positive ou négative et cette propriété peut être mise à profit pour résoudre des problèmes insolubles en diffraction de rayons X, en particulier la localisation d'atomes légers en présence d'atomes lourds et la distinction entre éléments de poids atomiques voisins.

A côté de la diffraction nucléaire des neutrons il existe une diffraction magnétique. Les neutrons, à cause de leur moment magnétique sont diffractés par les atomes possédant un moment magnétique permanent (interaction dipôle-dipôle).

Le pouvoir diffractant magnétique  $p$  est du même ordre de grandeur que le  $b$  nucléaire. Contrairement à ce dernier qui demeure une grandeur purement expérimentale,  $p$  peut être prévu à priori tout comme le facteur de forme  $f_j$  dans la diffraction des rayons X. Il est lié au moment magnétique de l'atome par relation :

$$p = (e^2\gamma/mc^2).S.f_m$$

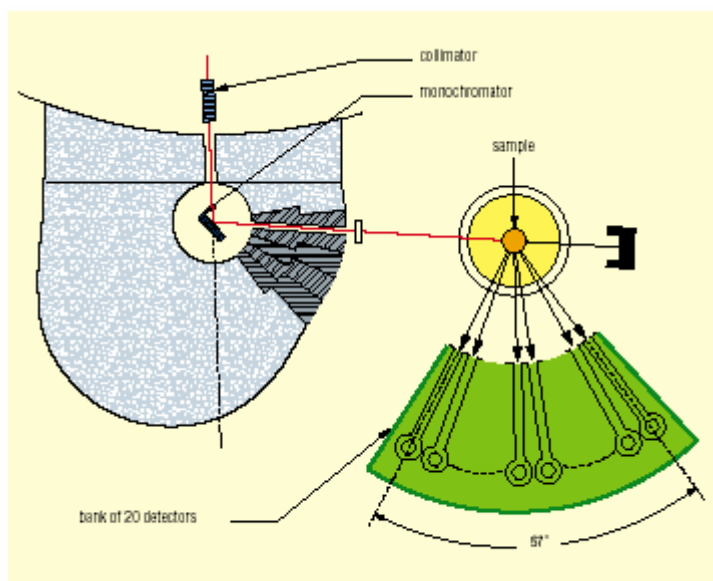
où  $\gamma$  et  $S$  sont respectivement les moments magnétiques du neutron et de l'atome diffractant.  $f_m$  est la transformée de Fourier de la fonction de distribution spatiale de la densité de spin des électrons contribuant au moment magnétique ( $f_m(0) = 1$ ).

Cette distribution ne peut plus être considérée comme ponctuelle vis à vis de la longueur d'onde des neutrons comme c'était le cas pour les dimensions des noyaux. Il en résulte par conséquent un facteur de forme, semblable au  $f_j$  de la diffraction des rayons X qui tient compte des déphasages entre ondes diffractées par les points différents du nuage électronique de l'atome, avec cette différence que seuls les électrons "magnétiques" entrent en ligne de compte ici.

Moyennant cette intégration préalable sur les électrons efficaces de chacun des atomes, le facteur de structure magnétique se réduit à une somme étendue aux atomes du cristal :

$$G_m(hkl) = \sum p_k \exp i2\pi (h x_k + k y_k + l z_k)$$

Les expériences de diffraction des neutrons ont été réalisées au Laboratoire Léon Brillouin (LLB) du CEA de Saclay sur le diffractomètre de poudre à haute résolution 3T2 ( $\lambda = 1,225 \text{ \AA}$ ). Il est équipé d'une banque de 20 détecteurs espacés de  $3^\circ$  qui se déplace avec un pas minimum de  $0,02^\circ$  en  $2\theta$ . Le choix s'est porté sur le diffractomètre 3T2 car il permet d'optimiser la résolution pour les études structurales (Figure IV.3 et Figure IV.4).



General layout of the diffractometer 3 T2.

Figure IV.3 : Schéma de principe du diffractomètre 3T2.

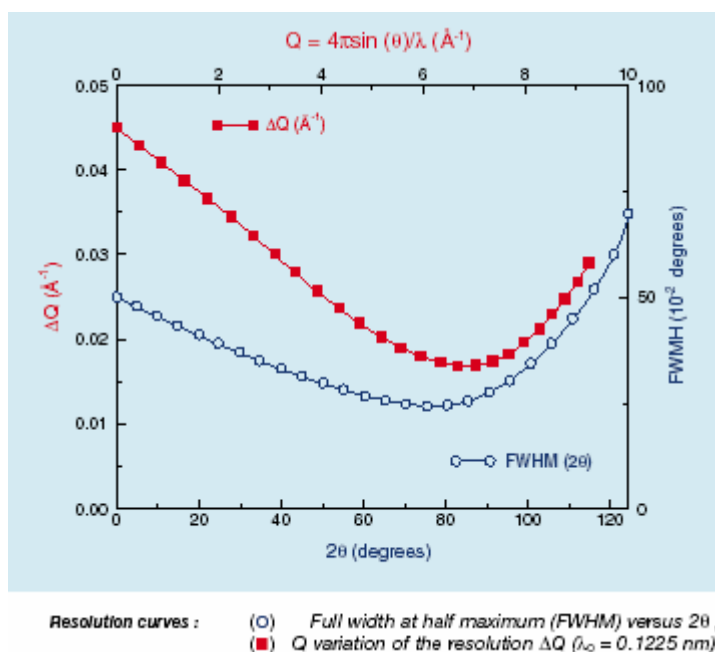
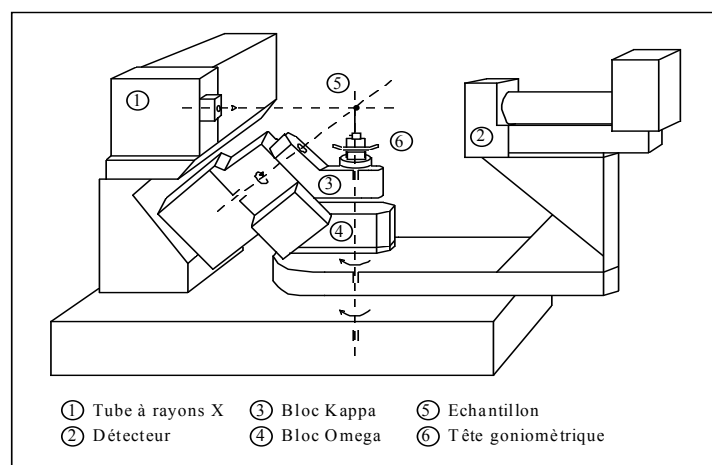


Figure IV.4 : Courbes de résolution du diffractomètre 3T2.

II-1-3 Diffraction des rayons X sur monocristal

Les intensités diffractées ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles NONIUS CAD4. La radiation utilisée est celle d'une anticathode de molybdène, le rayonnement  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0,709 \text{ \AA}$ ) étant sélectionné par un monochromateur à lame de graphite. La mesure du rayonnement diffracté se fait au moyen d'un compteur à scintillation. La tête goniométrique peut pivoter autour de l'axe de rotation Phi solide du bloc Kappa. Le bloc Kappa peut tourner autour de l'axe de rotation Kappa solide du bloc Oméga. Le bloc Oméga se déplace autour de l'axe de rotation Oméga. Ces trois axes se coupent au centre du goniomètre (Figure IV.5). Le plan perpendiculaire à l'axe de rotation Oméga et passant par le centre du diffractomètre constitue le plan horizontal. Le trièdre de référence est défini de la manière suivante : l'axe  $x$  positif est défini par le vecteur partant du centre du goniomètre et orienté vers le foyer du tube, l'axe  $z$  confondu avec l'axe de rotation Oméga est dirigé vers le haut, l'axe  $y$  est pris de façon à former un trièdre direct. Aux trois axes de rotation s'ajoute l'axe de rotation du détecteur qui coïncide avec l'axe de rotation Oméga. Le pilotage du diffractomètre et l'acquisition des données se fait à l'aide d'un ordinateur.



**Figure IV.5 : Schéma de principe du diffractomètre à quatre cercles**

## **II-2 Analyse des structures cristallines par la méthode de la valence électrostatique**

Des calculs de valence électrostatique ont été réalisés sur les différentes structures présentées dans ce mémoire afin d'en faire une analyse ou simplement de confirmer la localisation des ions. La théorie de la valence électrostatique a été établie par Zachariasen [3] pour les cristaux ioniques. Cet auteur a établi une relation entre les longueurs de liaisons  $D(N_1)$  et  $D(N_2)$  pour les coordinences cationiques  $N_1$  et  $N_2$  :

$$D(N_2) = D(N_1) \left( \frac{N_2 A_1}{N_1 A_2} \right)^{\frac{1}{n}}$$

•  $(n+1)$  est l'exposant du terme de répulsion de Born dans l'énergie du réseau et  $A_1/A_2$  est le rapport des constantes de Madelung.

En reprenant le concept de la force de liaison ' $s$ ' introduit par Pauling [4], il a montré par la suite que la variation de  $D$  en fonction de ' $s$ ' pour les cristaux ioniques suit la relation :

$$D(S_2) = D(S_1) \left( \frac{S_2 A_1}{S_1 A_2} \right)^{\frac{1}{n}}$$

Ainsi selon Zachariasen, la longueur de toute liaison entre deux atomes  $i$  et  $j$  est fonction de la seule force électrostatique de liaison :

$$D(s) = D(1) (1 - A \ln s) = D(1) - B \ln s$$

Dans cette équation,  $D(s)$  représente la longueur de liaison séparant deux atomes, ' $s$ ' étant la force de cette liaison. Le paramètre  $D(1)$  correspond, quant à lui, à la longueur de la liaison pour une force de liaison idéale selon Pauling. Cette dernière est définie par le rapport  $s = z/N$  de la valence du cation sur sa coordinence ( $s = 4/8 = 0,5$  pour l'ion  $Tb^{4+}$  en coordinence huit). La constante  $B$  est alors caractéristique de chaque type de liaison.

En fait, les calculs ont été réalisés à l'aide de la théorie étendue de Brese et O'Keeffe [5] qui permet d'évaluer les valences de liaison dans des structures dont le caractère n'est pas purement ionique. Les forces de liaisons sont alors remplacées par les valences de liaison  $\nu_{ij}$  et la charge formelle de l'ion par sa valence. Les deux relations fondamentales de cette théorie deviennent alors :

$$\nu_{ij} = \exp \frac{R_{ij} - d_{ij}}{b} \quad \text{et} \quad V_i = \sum_j \nu_{ij}$$

- $d_{ij}$  est la distance en Å séparant l'atome i de l'atome j.
- $R_{ij}$  est un paramètre dépendant de la nature de i et de j dont la valeur exprimé en Å est déterminée à partir de structures connues.
- b est une constante déterminée empiriquement. Sa détermination entreprise par Brown et Altermatt [6] a conduit à la valeur universelle de 0,37 Å.

### **III- Spectroscopies RPE et RMN**

#### **III-1 Spectroscopie résonance paramagnétique électronique (RPE)**

##### **III-1-1 Principe**

Si une substance paramagnétique (renfermant des moments de spin  $\vec{S}$  permanents non compensés mutuellement) est placée dans un champ magnétique continu  $\vec{H}_0$ , le moment magnétique  $\vec{\mu}_s$  de l'électron se trouve dans un état énergétique caractérisé par son énergie

$$E = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{H} = g \cdot \mu_B \cdot \vec{S} \cdot \vec{H}_0$$

avec  $\mu_B = \frac{e \cdot \hbar}{2mc}$

où g est le facteur de Landé;  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr; e, m sont respectivement la charge et la masse de l'électron.

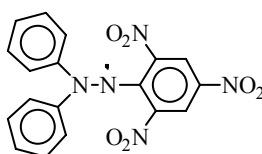
Comme le spin de l'électron ne peut prendre que les valeurs  $1/2$  ou  $-1/2$ , le niveau d'énergie électronique se décompose en deux sous-niveaux énergétiques (effet Zeeman)

$$E' = -\frac{1}{2}g\cdot\mu_B\cdot H_0 \text{ et } E'' = \frac{1}{2}g\cdot\mu_B\cdot H_0$$

Pour l'apparition du phénomène de résonance d'un échantillon, celui-ci doit être placé dans une cavité résonante, de manière à ce qu'un champ hyperfréquence  $\vec{H}_1$  de fréquence  $\nu$  soit perpendiculaire au champ magnétique appliqué, qui est à l'origine de la levée de dégénérescence. On constate une modification des propriétés de résonance, lorsque le champ continu et la fréquence  $\nu$  sont liés par la relation :

$$\frac{H_0}{\nu} = \frac{h}{g\cdot\mu_B}$$

Précisons que la substance considérée doit posséder un moment magnétique résultant, c'est-à-dire doit être paramagnétique, ou avoir un ou plusieurs électrons "célibataires" dont les moments angulaires ne sont pas saturés. D'autres entités peuvent présenter le même phénomène du fait de leur structure moléculaire : ce sont les radicaux libres, exemple le diphénylpicrylhydrazyl (DPPH) de formule :



Son spectre RPE, réalisé sur un échantillon pulvérulent conduit à une valeur du facteur de Landé  $g$  de  $2,0036 \pm 0,0002$  et permet de réaliser un étalonnage en fréquence des spectres RPE. Dans ce composé, qui peut servir d'échantillon standard pour la détermination quantitative de la densité de spins  $N_s$  d'un matériau, la concentration de radicaux libres est  $10^{17}$  centres paramagnétiques par milligrammes.

Le signal est généralement enregistré sous forme de dérivée première ou parfois de seconde dérivée d'absorption, la surface intégrale était proportionnelle au nombre de spins.



### III-1-2 Enregistrement

Les spectres RPE ont été enregistrés sur un spectromètre à Bande X Bruker AVANCE DSX. Le diphénylpicrylhydrazyl (DPPH) est utilisé pour calibrer la cavité. Les paramètres d'enregistrement (gain et modulation d'amplitude) sont optimisés pour chaque échantillon. La modulation d'amplitude doit rester inférieure à 1/3 de la largeur du signal le plus fin. La fréquence du champ micro-onde est 9,649 GHz.

La résonance paramagnétique électronique (RPE) est une technique extrêmement sensible, car un petit nombre de centres paramagnétiques (de l'ordre de  $10^{12}$  spin/cm<sup>3</sup> soit 106 fois moins que la résonance magnétique nucléaire) suffisent pour fournir un signal observable. De plus, les spectres RPE sont riches en informations concernant l'échantillon :

- leur forme (gaussienne ou lorentzienne) renseigne sur le type d'interaction entre spins (Figure IV.6 et Figure IV.7)

- le facteur de Landé  $g$ , ou facteur de décomposition spectroscopique, permet d'apprécier le degré de localisation des centres paramagnétiques ( $g$  est voisin de 2 dans le cas de radicaux libres et vaut 2,0023 pour l'électron libre)

- la largeur du spectre RPE (nommée  $\Delta H_{pp}$ ) fournit des indications sur les interactions des porteurs de spin avec leur environnement, et donc leur localisation. Les principaux facteurs qui influencent cette largeur de raie sont :

- i) la largeur naturelle de raie sur laquelle on ne peut agir

- ii) les interactions spin-réseau

- iii) les interactions spin-spin : le mécanisme le plus important d'élargissement du signal de résonance ; les spins voisins créent des champs magnétiques locaux qui s'ajoutent aux champs extérieurs.

- iv) les interactions d'échange quand la concentration de spins est grande, ceux-ci sont alors proches les uns des autres et leurs orbitales atomiques se recouvrent.

- la symétrie du signal (rapport A/B, A et B étant l'intensité du signal de part et d'autre de la ligne de base) peut être reliée à la conductivité de l'échantillon.

- Enfin la surface des spectres est directement liée au nombre de spins présents dans l'échantillon. La détermination de la densité de spins se fait à partir des courbes d'absorption (intégrale du signal) par la mesure de l'aire sous la courbe.

### **III-2 Spectroscopie résonance magnétique nucléaire (RMN)**

#### **III-2-1 Principe**

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une spectroscopie moléculaire qui met à profit l'existence d'interactions entre les spins nucléaires et les champs locaux créés par les électrons entourant les noyaux et les moments magnétiques de spins voisins.

La RMN permet donc de mettre en évidence les différents environnements chimiques du noyau considéré dans la structure étudiée. Tout noyau de nombre de spin  $I$  différent de zéro est théoriquement observable en RMN (exemples :  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{19}\text{F}$ ,  $I = 1/2$  contrairement à  $^{16}\text{O}$  et  $^{12}\text{C}$ ,  $I = 0$ ).

Lorsqu'un échantillon est placé dans un champ magnétique statique, chacun des noyaux de nombre de spin non nul est soumis à une interaction dite « interaction Zeeman ». Elle résulte du couplage entre le moment magnétique associé au spin et le champ externe  $B_0$ , et se traduit par une levée de dégénérescence et par conséquent la création de  $2I + 1$  niveaux énergétiques. C'est entre ces niveaux que l'on induit les  $2I$  transitions à une fréquence donnée par la relation de Larmor :  $\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$  ( $\gamma$  est le rapport gyromagnétique du noyaux observé). L'interaction Zeeman ne dépend que du champ externe et du rapport gyromagnétique  $\gamma$  qui est une grandeur intrinsèque du noyau considéré : elle ne donne pas accès à une information moléculaire. Par contre, l'influence du milieu environnant (au niveau de la molécule) sur le noyau observé crée des champs locaux (par opposition au champ statique  $B_0$  qui est externe) qui viennent apporter une contribution au champ magnétique effectivement vu par le noyau. Ceci se traduit par des déplacements en fréquence (déplacements chimiques) et des éclatements de raies. Ces interactions supplémentaires sont à l'origine de la richesse des informations que peut apporter une expérience de RMN. Cette méthode d'étude est non-destructive, elle est souvent réalisée en phase liquide et homogène.

A l'état solide, les mouvements sont plus lents et plus anisotropes qu'en phase liquide ; ils ne peuvent pas, dans la plupart des cas, moyenner complètement les interactions anisotropes qui sont parties intégrantes du spectre RMN : la présence simultanée de plusieurs interactions isotropes conduit donc à un élargissement considérable des transitions observées. Celui-ci peut être éliminé ou sensiblement réduit (sauf dans des cas d'effets du second ordre dus à la présence d'un noyau quadripolaire) par la procédure de rotation à l'angle magique (M.A.S. : Magic Angle Spinning). Cette technique consiste à orienter l'échantillon, mis en rotation, suivant un angle de  $54,74^\circ$  (angle magique) par rapport au champ magnétique

statique  $B_0$  ; le but étant de simuler le mouvement moléculaire isotrope possible en phase liquide. Ce qui conduit à une nette amélioration du rapport signal/bruit et une meilleure résolution des spectres

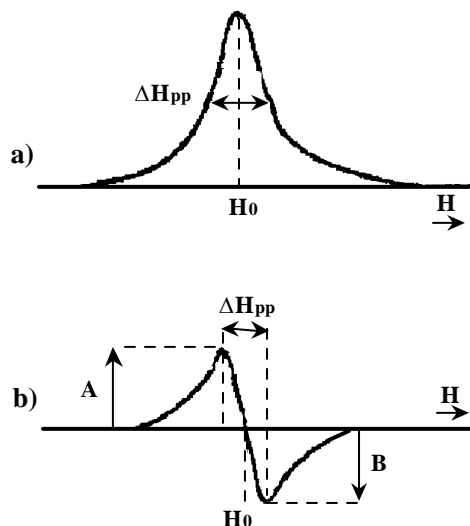


Figure IV.6 : Forme gaussienne des courbes d'absorption (a) et dérivée (b) en fonction du champ magnétique  $H$ .

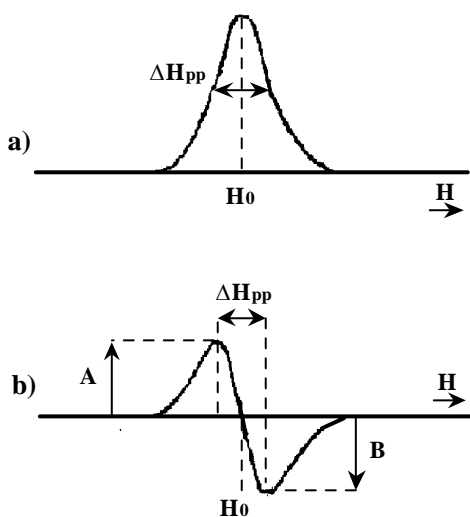
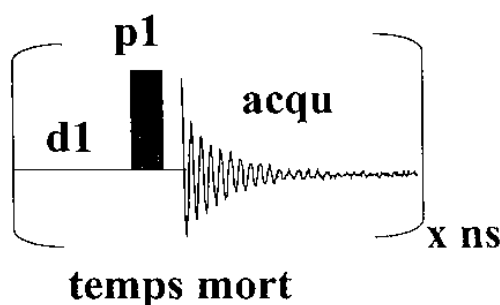


Figure IV.7 : Forme lorentzienne des courbes d'absorption (a) et dérivée (b) en fonction du champ magnétique  $H$ .

### III-2-2 Enregistrement

Les enregistrements des spectres RMN ont été effectués à la température ambiante à l'aide d'un spectromètre Bruker type Avance 300. Les échantillons sont placés dans le solénoïde d'une sonde  $^{19}\text{F}$ , celle-ci a été réalisée au laboratoire, elle ne permet que de travailler en statique. L'acide trifluoroacétique ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) est utilisé comme référence externe. La fréquence de résonance du fluor est 282,38 MHz, valeur proche de celle de proton. Une séquence d'impulsion simple a été employée avec un temps de répétition, optimisé pour les fluorures, de deux à plusieurs dizaines de secondes. Par ailleurs, une sonde multinoyaux X-H/F a également été employée, elle permet la rotation à l'angle magique pour les noyaux X de  $^{15}\text{N}$  (30 MHz) à  $^{31}\text{P}$  (122 MHz),  $^1\text{H}$  (300,14 MHz) et  $^{19}\text{F}$  (282,38 MHz) et la polarisation croisée  $^1\text{H} \rightarrow \text{X}$  ou  $^{19}\text{F} \rightarrow \text{X}$ . La séquence simple utilisée pour l'enregistrement du spectre est représentée à la Figure IV.8.



**Figure IV.8 : Enregistrement d'un spectre à partir d'une séquence dite de simple pulse (D1 temps de recyclage, P1 temps d'impulsion, P < 1 atténuation sur la puissance de l'impulsion, un temps mort est appliqué avant l'acquisition.**

## IV- Techniques électrochimiques

Le fonctionnement du dispositif électrochimique repose sur l'équilibre délicat entre les propriétés mécaniques et les conductions ionique et électronique à travers les différentes interfaces.

L'électrode de travail est constituée du matériau actif, d'un liant (Polyvinylidène Difluoride PVDF) et du noir de carbone pour assurer une conductivité électronique suffisante en cyclage. Le mélange est constitué de 89% en masse du matériau actif, de 6% en masse de

PVDF et de 5% en masse de noir de carbone ; dispersé dans le carbonate de propylène (PC). Ce mélange est déposé sur un disque d'acier inox, l'évaporation à 150°C du PC laisse un film homogène du composite. La masse du composé actif est généralement voisine de 2,5 mg. Finalement, pour enlever toutes traces de solvant et d'humidité, le dépôt est dégazé sous vide primaire pendant une heure à la température de 150°C.

La cellule test utilisée, de type Swagelok (Figure IV.9), est composée de lithium métallique pour la contre électrode et électrode de référence, et de feuilles de PVDF microporeux (Celgard 2400) pour séparer les électrodes et contenir l'électrolyte. Celle-ci est constituée d'un sel de lithium ( $\text{LiClO}_4$ ) dissous dans PC à la concentration  $1\text{ mol L}^{-1}$ .

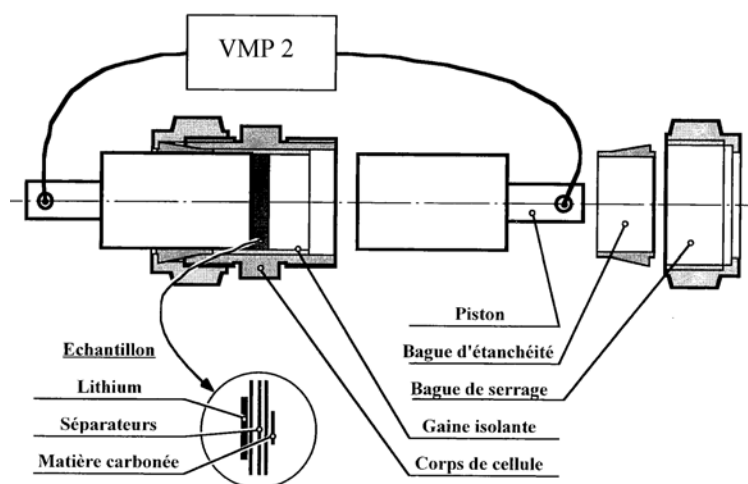


Figure IV.9 : Cellule électrochimique Swagelok.

Les tests électrochimiques ont été effectués sur un banc de cyclage voltampérométrie/galvanostatique (VMP). La densité de courant appliquée est maintenue constante de  $10\text{ }\mu\text{A mg}^{-1}$  (de matière active) en mode galvanostatique dans une gamme de potentiels allant de +1,2 V à +4,5 V, à des températures variables, de l'ambiante à 60 °C.

### IV-1 Mode galvanostatique

En mode galvanostatique, un courant constant compris entre 10 et 15  $\mu\text{A}$  est imposé durant un temps  $t$  (h). L'évolution du potentiel de l'électrode de travail est alors suivi en fonction du taux d'intercalation. Celui-ci s'exprime par une grandeur  $x$  appelée capacité électrochimique et définie par rapport à un composé  $M_x(\text{H})$  ( $M$  est le métal alcalin intercalé,  $\text{H}$  la matrice hôte exemple  $\text{M}^{\text{IV}}\text{F}_4$ ).

La masse de matériau actif ( $\text{H}$ ) permet le calcul de la capacité électrochimique  $x$ , définie selon la formule stœchiométrique  $M_x(\text{H})$  par la transformation de la quantité de courant  $Q$ , passant dans le système électrochimique.

$$Q = i \times t = n_{e^-} \times F = n_{\text{Li}^+} \times F$$

avec  $i$  : intensité du courant circulant dans le circuit électrochimique (A)

$t$  : temps d'intercalation (s)

$n_{e^-}$  : nombre de moles d'électrons échangés = nombre de moles d'ions alcalins intercalés

$F$  : 96500 C

Pour une masse  $m_{\text{H}}$  de matériau hôte, la composition est la suivante :

$$x = \frac{n_{e^-}}{n_{\text{H}}} = \frac{Q \cdot M_{\text{H}}}{F \cdot m_{\text{H}}}$$

La capacité électrochimique est souvent exprimée en mAh par gramme de matériau hôte correspondant à la densité massique de courant consommé ou fourni.

L'intensité du courant appliqué  $I$  ( $\mu\text{A}$ ) ou l'intensité spécifique  $d$  ( $\mu\text{A}/\text{mg}$ ) (tel que  $d = I/\text{masse de l'échantillon intercalé}$ ) doit être faible de l'ordre de la dizaine de microampères pour  $I$ , de manière à se rapprocher au maximum des conditions de l'équilibre thermodynamique.

Une courbe galvanostatique classique est représentée Figure IV.10 pour un matériau fictif idéal permettant une intercalation par "stades successifs". Ceux-ci sont des phases de plus en plus riches en alcalins.

Sur cette courbe, l'existence d'un plateau est caractéristique d'un mélange de deux phases, tandis qu'un palier indique que le système est monophasé dans ce domaine de potentiels.

A partir de la courbe, les potentiels de transformation de phase de la première transformation  $E_{\text{réd1}}$  et  $E_{\text{ox1}}$  (respectivement en réduction et en oxydation) et de la seconde transformation  $E_{\text{réd2}}$  et  $E_{\text{ox2}}$  peuvent être déterminés.

Les écarts  $\Delta E_1 = E_{\text{réd1}} - E_{\text{ox1}}$  et  $\Delta E_2 = E_{\text{réd2}} - E_{\text{ox2}}$  sont caractéristiques de la cinétique d'intercalation ainsi plus l'écart est faible plus les réactions sont proches de l'équilibre. Cet écart est appelé "hystérèse" de la courbe électrochimique.

Le potentiel d'équilibre de chaque transformation de phase sera défini comme

$$E_{\text{éq}} = \frac{E_{\text{réd}} + E_{\text{ox}}}{2}$$

Par définition, la différence entre les capacités en réduction et en oxydation est appelée capacité irréversible et la capacité en oxydation est dite capacité réversible.

Dans le cas des matériaux présentant seulement des changements de pentes, la détermination des potentiels de transformation de phases s'avère difficile, et de ce fait, la courbe dérivée  $dx/dE$  en fonction du potentiel ( $E$ ) (Figure IV.10) est utilisée. Sur cette courbe les pics traduisent la présence de plateaux, leur largeur est liée à la définition de ces plateaux. La surface sous les pics est directement proportionnelle à la quantité de courant émise ou consommée pour chaque transformation. La courbe dérivée peut être comparée à une courbe de voltampérométrie cyclique réalisée avec des pas de potentiels infiniment petits durant des temps très court.

#### **IV-2 Voltampérométrie cyclique**

La voltampérométrie cyclique consiste à imposer une vitesse de balayage de  $0,17 \text{ mV s}^{-1}$ . Les bornes du voltampérogramme cyclique sont fixées de 1,2 à 4,5 V respectivement en réduction (intercalation de Li) et en oxydation (déintercalation de Li).

Les cinétiques d'intercalation en mode galvanostatique et en voltampérométrie cyclique sont différentes. En effet, en mode galvanostatique, le courant est imposé et le potentiel ne varie que lorsque la réaction d'intercalation est terminée (à chaque potentiel correspond un taux d'intercalation donné).

Par contre, en voltampérométrie cyclique, le potentiel change à la fin de chaque pas, même si la réaction n'est pas achevée à ce potentiel d'où l'intérêt d'utiliser les deux méthodes.

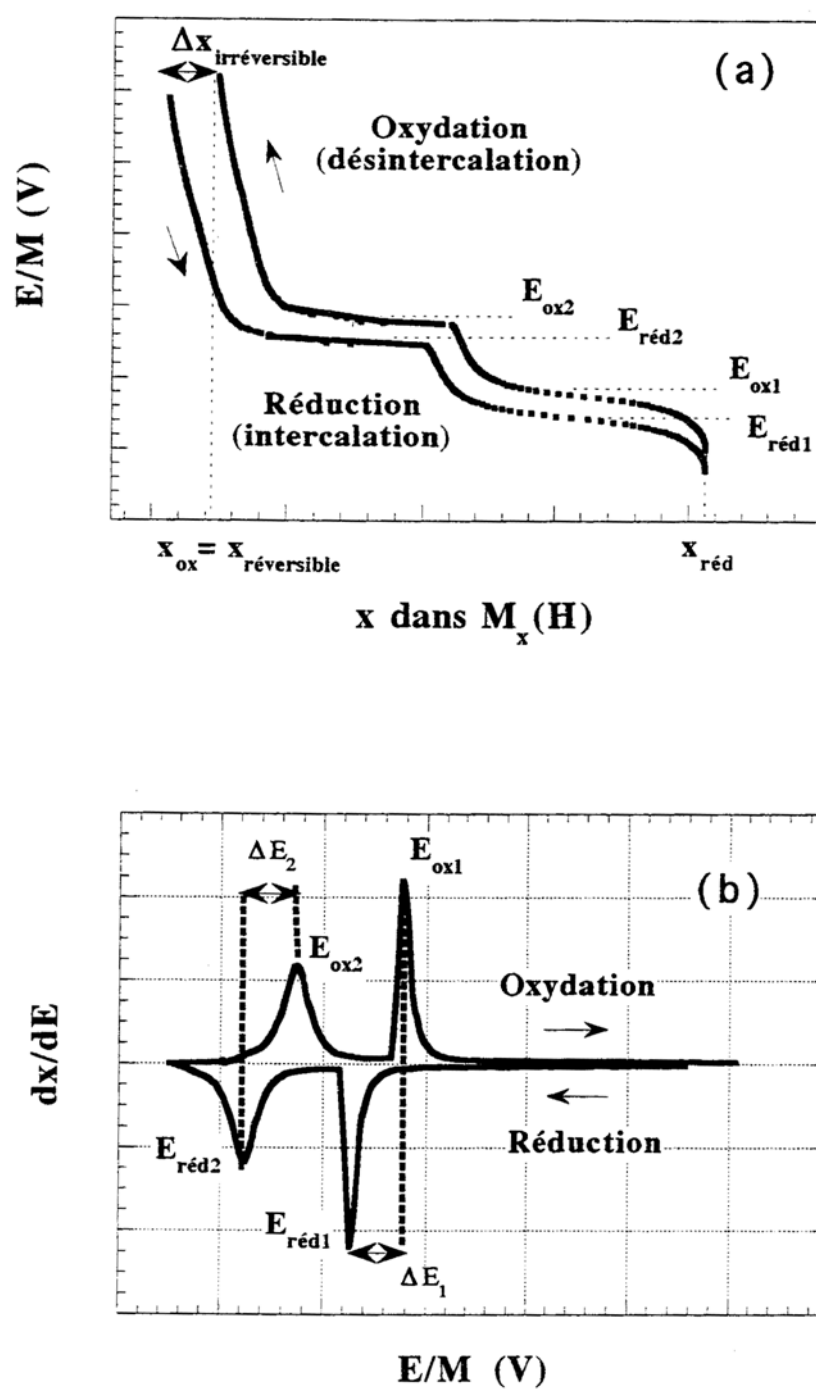


Figure IV.10 : Exemple de courbes galvanostatiques d'une intercalation par phases successives :  
a) profil de potentiels et b) courbe dérivée correspondante.



**Références bibliographiques**

- [1] H.M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* (1969) **2**, 65-71.
- [2] G. Caglioti, A. Paoletti & F.P. Ricci, *Nucl. Instrum. Methods* (1958) **35**, 223-228.
- [3] W.H. Zachariasen, *J. Less-Common Met.* (1978 ) **62**, 1.
- [4] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* (1929) **51**, 1010.
- [5] N.E. Brese & M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr.* (1991) **B47**, 192.
- [6] I.D. Brown & D. Altermatt, *Acta Crystallogr.* (1985) **B41**, 244.

## **Résumé**

Ce travail a été consacré dans un premier temps à l'étude du système ternaire  $\text{KF-MnF}_2\text{-ZrF}_4$ . La prospection de ce système a révélé l'existence d'un composé de formule  $\text{KMnZrF}_7$  dont la caractérisation structurale a permis de mettre évidence la possibilité de substitution du couple cationique  $\text{Zr}^{4+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  par deux terres rares  $\text{Ln}^{3+}$  de petits rayons ioniques sans compensation de charge. Elle a également permis de faire une mise au point sur les phases du système binaire  $\text{KF-ZrF}_4$ .

L'étude de composés à valence mixte III/IV induite par l'insertion d'ions lithium dans les fluorures d'éléments lanthanides ou actinides tétravalents (Ce, Tb, Th, U) a conduit à l'obtention d'une phase inédite  $\text{Li}_{5,5}\text{Ce}_{12}\text{F}_{50}$ . La caractérisation structurale de cette phase a révélé simultanément la présence de  $\text{Ce}^{4+}$  en coordination 8 et 9 formant ainsi des unités structurales tétramériques et de  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  (en distribution statistique) sous forme de polyèdres octacoordinés isolés. A la lumière de ces résultats nous avons repris l'étude des phases  $\text{LiM}_4\text{F}_{17}$  initialement signalées dans les systèmes binaires  $\text{LiF-MF}_4$  ( $\text{M} = \text{Ce, U, Th}$ ) et démontré que ces fluorures sont des composés à valence mixte  $\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{IV}}$ . Une méthode totalement inédite de synthèse de fluorures à valence mixte a été mise au point. Elle consiste à induire la valence mixte  $\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{IV}}$  par intercalation électrochimique d'ions lithium dans la matrice hôte fluorée alors assimilée à un composé d'intercalation. Différentes matrices ont été employées en l'occurrence les tétrafluorures de Ce, U et Tb et les composés à valence mixte (U, Th).

Enfin ce travail de recherche a été prolongé par l'étude de fluorozirconates et fluoroterbates de formule  $\text{LiLnMF}_8$  ( $\text{M} = \text{Zr et Tb}$ ). La caractérisation structurale de ces composés  $\text{LiLnMF}_8$  a permis de mettre en évidence l'existence de relations structurales avec les matrices fluorées  $\text{LiNaY}_2\text{F}_8$ ,  $\text{LiNaYb}_2\text{F}_8$  et  $\text{BaY}_2\text{F}_8$ . Ces composés  $\text{LiLnMF}_8$  ( $\text{M} = \text{Zr et Tb}$ ) possèdent des structures à porosités ouvertes pouvant favoriser la diffusion des ions alcalins. Ainsi l'intercalation et désintercalation des ions alcalins dans la matrice hôte  $\text{LiYTbF}_8$  a permis l'obtention de matrices fluorées à valence mixte et ouverte la voie vers de nouveaux procédés de synthèse.

**Mots clés** : Cristallographie, Diffraction X, Fluorure, Valence mixte, Electrochimie, Intercalation, RMN et RPE.

---

## **Abstract**

This work initially was devoted to the study of phase relationship in the ternary system  $\text{KF-MnF}_2\text{-ZrF}_4$ . During the study in this system the compound of  $\text{KMnZrF}_7$  has been evidenced. The crystal structure determination allowed to show the opportunity to substitute two rare earths  $\text{Ln}^{3+}$  for the couple  $\text{Zr}^{4+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  without any charge compensation. This study also allowed to clarify the phaserelationship in the binary system  $\text{KF-ZrF}_4$ .

The study of the insertion of lithium ions in tetravalent lanthanides or actinides fluorides led to the obtention of a new phase  $\text{Li}_{5,5}\text{Ce}_{12}\text{F}_{50}$ . The crystal structure determination revealed the simultaneous presence of  $\text{Ce}^{4+}$  in 8 and 9-coordination building tetrameric units as well as  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  (in statistical distribution) encompassed in isolated in 8-coordination polyhedra. In the light of this result we have revised the study of the  $\text{LiM}_4\text{F}_{17}$  phases initially reported as belonging to the binary systems  $\text{LiF-MF}_4$  ( $\text{M} = \text{Ce, U, Th}$ ) and shown that these phases were in fact mixed valence (III/IV) fluorinated compounds. A new method of mixed valence fluorides synthesis by electrochemical intercalation of lithium ions in the host matrix has been developed. To this aim containing Ce, Tb, U, Th have been tested.

Finally this research work has been extended to the study of fluorozirconates and fluoroterbates of formula  $\text{LiLnMF}_8$  ( $\text{M} = \text{Zr and Tb}$ ). The structural characterization of these  $\text{LiLnMF}_8$  compounds allowed to show the existence of structural relationships with the fluorides  $\text{LiNaY}_2\text{F}_8$ ,  $\text{LiNaYb}_2\text{F}_8$  and  $\text{BaY}_2\text{F}_8$ . These compounds  $\text{LiLnMF}_8$  ( $\text{M} = \text{Zr and Tb}$ ) exhibit open structures susceptible to enhance the diffusion of the alkaline ions. Thus the intercalation and desintercalation of the alkaline ions in the  $\text{LiYTbF}_8$  host matrix allowed the obtention of new mixed valence fluorinated compounds and open the route to new synthesis processes.

**Keywords** : Crystal chemical properties, X-rays diffraction, Fluoride, Mixed valence, Electrochemistry, Intercalation, NMR and EPR.